

УЧЕБНИКИ И УЧЕБНЫЕ ПОСОБИЯ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ
ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

И. Ф. БУГАЕНКО

ТЕХНОХИМИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ САХАРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Допущено Государственным комитетом СССР по народному образованию в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности «Технология сахаристых веществ»



МОСКВА ВО «АГРОПРОМИЗДАТ» 1989

ББК 36.84

Б90

УДК 664.1:658.562.2 (075)

Редактор Серик А. П.

Рецензенты: кафедра технологии сахаристых веществ Киевского технологического института пищевой промышленности (канд. техн. наук *М. И. Барабанов*) и канд. техн. наук *А. И. Громковский* (кафедра технологии сахаристых веществ Воронежского технологического института).

Бугаенко И. Ф.

Б90 Технохимический контроль сахарного производства. — М.: Агропромиздат, 1989. — 216 с. — (Учебники и учеб. пособия для студентов высших учебных заведений).

ISBN 5—10—000909—8

Изложены химические и инструментальные (физические и физико-химические) методы анализа сырья и продуктов свеклосахарного производства, а также определения и контроля оптимальных условий технологических процессов производства.

Впервые дан ряд новых методов анализа, представляющих интерес для инженерно-технических работников сахарной промышленности.

Для студентов вузов, обучающихся по специальности 2703 «Технология сахаристых веществ».

Б 4001060000—322 282—89,
035(01)—89

ББК 36.84

Бугаенко Илья Федорович

ТЕХНОХИМИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ САХАРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Зав. редакцией *Л. М. Богатая*
Художественный редактор *В. А. Чуракова*
Технический редактор *С. В. Фельдман*
Корректор *В. Н. Маркина*

ИБ № 5909

Сдано в набор 14.09.88. Подписано к печати 24.04.89. Т-03292. Формат 60×88¹/₁₆. Бумага кн.-журн. импорт. Гарнитура Литературная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 13,23. Усл. кр.-отт. 13,23. Уч.-изд. л. 14,3. Изд. № 455. Тираж 3100 экз. Заказ № 1172. Цена 80 коп.

Ордена Трудового Красного Знамени ВО «Агропромиздат», 107807, ГСП-6, Москва, Б-78, ул. Садовая-Спасская, 18.

Московская типография № 8 Госкомиздата СССР.
101898, Москва, Центр, Хохловский пер., 7.

ISBN 5—10—000909—8.

© ВО «Агропромиздат», 1989

В ряде постановлений ЦК КПСС и Совета Министров СССР по вопросам перестройки высшего и среднего специального образования указано на необходимость повышения качества профессиональной подготовки специалистов. Решение этой задачи требует дальнейшего развития творческой способности студентов, приобретения ими профессиональных навыков исследователя.

В подготовке инженеров-технологов производства сахаристых веществ важное место занимает технoхимический контроль сахарного производства. Со времени выхода в свет пособия по технoхимическому контролю (Силин П. М., Силина Н. П. Химический контроль свеклосахарного производства, 1977) разработаны новые и усовершенствованы существующие методики анализа, заводские лаборатории оснащены более совершенными приборами, на заводах внедрены новые схемы очистки сока и кристаллизации сахара.

Всем этим и продиктована настоятельная необходимость издания новой книги по технoхимическому контролю сахарного производства.

С учетом задач повышения качества профессиональной подготовки специалистов в данном учебнике наряду с материалом, предусмотренным программой курса, содержится также и материал для самостоятельного изучения студентами и выполнения научно-исследовательских работ (НИРС).

Автор приносит искреннюю благодарность рецензентам М. И. Барабанову и А. И. Громковскому за ценные советы и замечания, способствовавшие улучшению содержания книги.

В соответствии с решениями XXVII съезда КПСС главными направлениями дальнейшего развития сахарной промышленности являются улучшение технико-экономических показателей предприятий по производству сахара и повышение качества готовой продукции.

Технико-экономические показатели работы сахарной промышленности в первую очередь определяются выходом сахара. Максимальный выход сахара и гарантированное стабильное качество его при минимальных энергетических затратах могут быть достигнуты в результате применения эффективной технологии, проведения процессов в оптимальном режиме, правильной постановки технoхимического контроля и учета производства.

Осуществление лабораторией завода постоянного технoхимического контроля позволяет устанавливать оптимальные параметры и фактические показатели на всех стадиях технологического процесса, оперативно исправлять возможные отклонения. Правильно поставленный и хорошо организованный технoхимический контроль является важнейшим условием нормальной работы производства.

В этой связи операции анализа и контроля следует считать неотъемлемым звеном технологического процесса. Установление оптимального технологического режима и контроль сахарного производства проводятся с помощью разных методов анализа. Поэтому технoхимический контроль сахарного производства можно рассматривать как систему химических, физических и физико-химических методов исследования, позволяющих устанавливать и обеспечивать проведение технологических процессов в оптимальном режиме. Все это необходимо для получения максимального выхода продукции высокого качества с минимальными затратами.

Контроль качества сырья, продуктов, технологических процессов, установление оптимального технологического режима в сахарном производстве осуществляются сырьевыми, заводскими и групповыми лабораториями.

Оценка качества сырья при приемке, хранении и сдаче в переработку проводится сырьевой лабораторией в соответствии с Инструкцией по приемке, хранению и учету сахарной свеклы

(1984). Сырьевая лаборатория завода (свеклоприемного пункта) обеспечивает отбор и анализ проб на общую загрязненность, сахаристость и ряд других показателей качества свеклы, как принимаемой от свеклосдатчиков, так и сдаваемой в переработку. В связи с тем что удельный вес сырья в себестоимости сахара составляет 84—85%, оценке качества сахарной свеклы придается важное значение.

Лаборатория завода осуществляет анализы продуктов и на основании полученных данных проводит контроль всех технологических процессов производства, устанавливает оптимальные режимы этих процессов, контроль качества выпускаемого сахара, учет выхода сахара и потерь его в производстве. При осуществлении заводской лабораторией теххимического контроля и учета сахарного производства все анализы и определения выполняются в соответствии с Инструкцией по химико-техническому контролю и учету сахарного производства (1983). Последней предусмотрен анализ продуктов свеклоперерабатывающего, сокоочистительного и продуктового отделений. Так, в свеклоперерабатывающем отделении анализируемыми продуктами являются свекла, диффузионный сок, жом, жомопрессовая вода; в сокоочистительном — известковое молоко, преддефекованный и дефекованный соки, сатурационные соки, сульфитированный сок, фильтрационные осадки, сироп; в продуктовом — утфели I, II и последней кристаллизаций, межкристальные растворы, оттеки из-под центрифуг, желтые сахара, сахар-песок, аффинационный оттек, клеровка, сироп с клеровкой, меласса.

Инструкцией по химико-техническому контролю и учету сахарного производства предусмотрен и перечень показателей, определяемых в анализируемых продуктах. Важнейшими из них являются следующие: содержание сахара и сухих веществ, чистота, цветность, щелочность, содержание несахаров и ряд физико-химических показателей.

Для учета выхода сахара и снижения его потерь необходимо определить содержание сахара в свекле и отходах (жом, фильтрационный осадок).

В текущем контроле сахарного производства важным является определение количества сухих веществ в продуктах, которое должно соответствовать установленному технологическому режиму. Этот показатель характеризует суммарное количество в продукте твердых, растворимых и нерастворимых в воде веществ в процентах к его массе.

Зная содержание сухих веществ и сахарозы, легко определить по разности содержание примесей (несахаров) и на основании этой величины оценить эффективность очистки сока и другие показатели работы завода.

Важным критерием сравнительной оценки качества разных продуктов является чистота, т. е. массовая доля сахарозы в пе-

решете на сухие вещества, выраженная в процентах. Определяя чистоту продуктов сахарного производства, можно контролировать как процессы очистки соков, так и процессы кристаллизации сахара.

Основным показателем технологического режима очистки соков являются титруемая щелочность и величина рН. Контроль этих показателей очень важен и с точки зрения снижения потерь сахарозы в процессе щелочно-термического разложения ее, так как кислая реакция продуктов (за исключением диффузионного сока) в сахарном производстве вообще недопустима.

Для контроля качества сахара и продуктов важным показателем является их цветность.

Необходимость контроля вязкости густых продуктов объясняется значительным влиянием ее на процессы кристаллизации и центрифугирования утфелей, а следовательно, на качество получаемых сахаров и содержание сахара в мелассе.

Контроль за правильностью отбора проб и выполнения анализов, установления оптимального технологического режима, за объективностью проведения учета осуществляет групповая лаборатория. Она также выполняет контрольные анализы готовой продукции и мелассы.

Успешное решение задач теххимического контроля сахарного производства зависит от достоверности результатов анализа. Последнее возможно в первую очередь за счет метрологического обеспечения.

Метрологическое обеспечение включает установление и применение научных и организационных основ, технических средств, правил и норм, необходимых для достижения единства и требуемой точности измерений. Научной основой метрологического обеспечения является метрология¹, а его организационной основой — метрологическая служба СССР, состоящая из государственной и ведомственной метрологических служб. Государственная метрологическая служба осуществляет надзор за внедрением и соблюдением стандартов, технических условий и качеством готовой продукции. Ведомственная метрологическая служба производит контроль, направленный на достижение единства и требуемой точности измерений на предприятиях. Контрольно-измерительные приборы подлежат обязательной государственной или ведомственной поверке. Поверка производится государственными контрольными лабораториями средств измерений, которые имеются в каждом областном и краевом центрах. Поверка приборов, применяемых для контроля в сахарном производстве, должна проводиться не реже одного раза в год. Результат поверки мер и измерительных приборов оформляется органами Госстандарта

¹ Метрология — наука об измерениях, методах и средствах обеспечения их единства и способах достижения требуемой точности.

СССР путем отметок в паспортах этих мер и приборов или выдачи аттестатов.

Непосредственно на предприятиях сахарной промышленности работы по метрологическому обеспечению производства выполняют метрологические службы (МС) сахарных заводов. Они организуются и действуют на основании Положения о метрологической службе данного предприятия, которое разрабатывается на основании РДТП 57—75 «Типовое положение о метрологической службе предприятия» и РДТП 18-4—80 «Типовое положение о метрологической службе предприятия пищевой промышленности».

На сахарных заводах создана и действует комплексная система управления качеством продукции (КС УКП). Она направлена на обеспечение выпуска продукции высокого качества при постоянном увеличении ее выхода. Основным документом КС УКП, ее методической, технико-экономической и правовой основой являются стандарты предприятия.

Управление качеством продукции — это совокупность мероприятий, методов и средств, направленных на установление, обеспечение и поддержание необходимого уровня качества продукции при ее производстве, хранении и реализации.

ГОСТ 15467—70 «Качество продукции. Термины» определяет качество продукции как совокупность ее свойств, способных удовлетворять определенные потребности в соответствии с назначением.

Необходимым условием повышения эффективности технического контроля в настоящее время является создание автоматических приборов анализа и более совершенных методов исследований, на основе которых можно будет создать универсальную систему анализа с обработкой результатов измерений на ЭВМ. Создание такой системы важно с точки зрения проведения не только контроля, но и исследований по дальнейшему совершенствованию и разработке новых технологических процессов, способствующих повышению выхода и качества готовой продукции, расширению ее ассортимента и улучшению технико-экономических показателей сахарного производства.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ САХАРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Определение химического состава и физико-химических свойств сырья и продуктов сахарного производства является одним из важнейших направлений производственной деятельности сахарного завода, позволяющих обеспечить стабильность технологического процесса, высокий выход и требуемое качество готовой продукции.

Для определения химического состава и физико-химических показателей сырья и продуктов в сахарном производстве применяют инструментальные (физико-химические и физические) и химические методы анализа.

При выборе метода анализа исходят из необходимой точности, чувствительности и скорости выполнения анализа.

Глава 1

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ САХАРОЗЫ

В контроле сахарного производства решающую роль играет правильное определение содержания сахарозы в сырье, продуктах и отходах.

Анализируемые при проведении технохимического контроля продукты и отходы сахарного производства содержат различное количество сахарозы — от следов до 99,8%. Поэтому для определения содержания сахарозы в продуктах и отходах сахарного производства применяются разные методы.

§ 1. КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ САХАРОЗЫ

Для качественного определения сахарозы используют реакции, которые характерны для моносахаридов. Глюкоза и фруктоза, получающиеся в результате гидролиза сахарозы, с рядом соединений (пикриновая кислота, антрон, динитробензол, дифениламин, камфора, молибдат аммония, α -нафтол и др.) в присутствии концентрированной серной кислоты дают цветные реакции. Сущность этих реакций заключается в том, что при действии на

сахар концентрированной серной кислоты образуется оксиметилфурфурол, который при взаимодействии с указанными выше реагентами дает окрашенные соединения. При действии серной кислоты на сахарозу вначале происходит ее гидролиз на моносахариды, из которых затем уже образуется оксиметилфурфурол.

Наиболее чувствительной является реакция с α -нафтолом в присутствии серной кислоты (реакция Молиша). Она позволяет обнаружить 0,0005% сахарозы в растворе. В присутствии примерно 0,01% сахара наблюдается фиолетово-красное окрашивание; при содержании 0,001% — розово-красное, а при содержании 0,0005% — розовое. На этой реакции основана качественная проба на сахар, применяемая главным образом для контроля конденсатов сахарного завода, направляемых в ТЭЦ.

Реакцию можно проводить двумя способами. По первому способу пробирку только ополаскивают исследуемым раствором, затем в нее добавляют три капли 5%-ного α -нафтола в 90—95%-ном этиловом спирте и примерно 1 мл концентрированной ($d = 1,84$ г/см³) химически чистой серной кислоты. Содержимое пробирки затем взбалтывают. По интенсивности окраски можно ориентировочно судить о содержании сахарозы в растворе.

По второму способу в пробирку помещают 0,5—2,0 мл исследуемого раствора, добавляют 2—3 капли раствора α -нафтола и затем осторожно по стенке наклоненной пробирки (во избежание смешивания жидкостей) приливают примерно 1 мл концентрированной химически чистой серной кислоты. При наличии в растворе сахарозы на границе двух слоев (нижний — кислота, верхний — исследуемый) образуется окрашенное в фиолетово-красный цвет кольцо.

Следует иметь в виду, что окрашивание с α -нафтолом (по реакции Молиша) дают все сахара, а также белки, нитраты и нитриты. Поэтому эти соединения влияют на определение сахарозы. Так, если применяемая для реакции Молиша серная кислота содержит органические примеси, то она сама дает с α -нафтолом цветное окрашивание. В этом случае серную кислоту нагревают до тех пор, чтобы она не давала реакции с α -нафтолом.

§ 2. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ САХАРОЗЫ ПОЛЯРИМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Для определения содержания сахарозы в сахарном производстве нашли применение следующие методы: поляриметрический, фотометрический и газо-жидкостной хроматографии.

На определение содержания сахарозы методом газо-жидкостной хроматографии в продуктах сахарного производства не влияет содержание в них нес сахаров. Метод газо-жидкостной хроматографии применяется главным образом для уточненного контроля.

Для определения содержания сахара в растворах концентрацией менее 0,1% (барометрическая и транспортно-мочная воды, конденсаты) применяют фотометрические методы, основанные на измерении окраски растворов, образующейся при взаимодействии продуктов расщепления сахарозы с химическими реагентами.

Поляриметрический метод отличается простотой, оперативностью, точностью (для чистых растворов сахарозы $\pm 0,1\%$). Последняя в значительной степени зависит от качества перерабатываемого сырья — наличия в нем и продуктах его переработки оптически активных несахаров.

Поляриметрия — метод определения массовой доли сахарозы в продуктах, основанный на измерении угла вращения плоскости поляризованного света. Этот метод позволяет определять содержание сахарозы в продуктах сахарного производства в количестве 0,1% и выше.

Общие сведения о поляриметрии

Известно, что вещества, содержащие асимметрические атомы, способны вращать поляризованный свет, т. е. изменять угол его вращения. Такие вещества называются оптически активными, а вызываемое ими вращение плоскости поляризации света — оптическим вращением. На измерении угла поворота плоскости поляризованного света веществом и основано определение его концентрации.

Поляризация света происходит при явлениях отражения, поглощения и преломления света. Некоторые кристаллы, например турмалин (природный минерал), являющиеся анизотропными, обладают способностью сильно поглощать волны с колебаниями одного определенного направления, а волны с колебаниями в перпендикулярном направлении почти не поглощают (явление дихроизма). Недостатком всех подобных «дихроичных» кристаллов является то, что они прозрачны лишь для определенной части видимого спектра.

Подобным свойством — давать поляризованный свет только в одной плоскости — обладают и тонкие слои некоторых органических веществ (поляроиды). Их можно приготовить искусственно и больших размеров. Однако способность их поляризовать свет не столь совершенна, как у кристаллов.

Полностью поляризованный свет высокой интенсивности можно получить при прохождении световых лучей через кристаллы, обладающие двойным лучепреломлением, например исландский шпат.

Из исландского шпата изготавливается призма Николя, которая является одним из наиболее совершенных поляризационных устройств для видимого света (рис. 1).

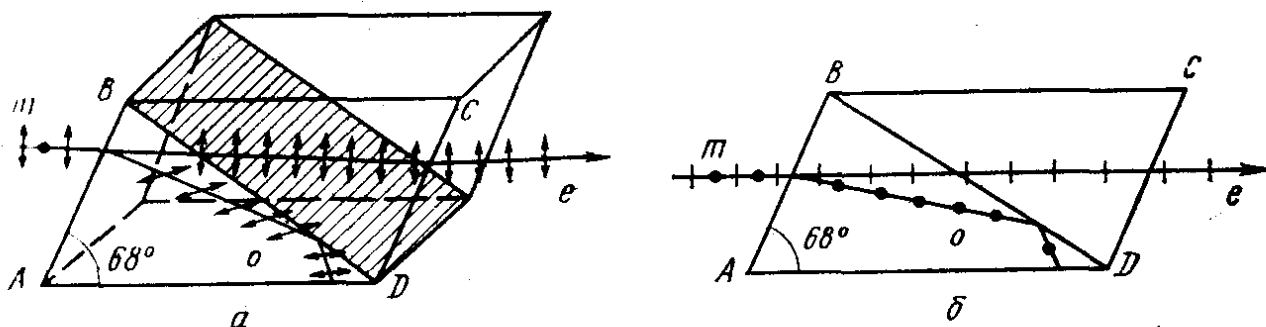


Рис. 1. Ход лучей света в призме Николя:

a — аксонометрия; *б* — в плане

Луч света *m*, попадая в призму Николя, делится в ней на два поляризованных луча: *e* и *o*. Поляризованный луч с большим коэффициентом преломления ($n_o = 1,658$) имеет колебания в горизонтальной плоскости, а луч *e* — в вертикальной. Когда угол падения луча *o* на поверхность *BD* больше предельного угла полного внутреннего отражения, то этот луч претерпевает полное внутреннее отражение и уходит к боковой поверхности. В этом случае через призму проходит только поляризованный луч *e* с меньшим коэффициентом преломления ($n_e = 1,486$).

Для поглощения отраженного луча боковые грани в призме Николя покрывают черной краской.

Основным элементом поляриметра являются призма Николя или поляризующее устройство другого типа. Поляризующее устройство, проходя через которое обычный свет превращается в поляризованный, называют **поляризатором**. Расположенное последовательно за поляризатором другое такое же устройство, которое позволяет выявить положение плоскости поляризации, называют **анализатором**. Прохождение света через поляризатор и анализатор и наблюдаемая при этом картина зависят от взаимного их расположения. Так, при поворотах анализатора на 90° наблюдается чередование освещения и затемнения. Освещение наблюдается тогда, когда обе призмы Николя (рис. 2) расположены так, что плоскости колебаний пропускаемых ими лучей совпадают и свет беспрепятственно проходит через них. При повороте анализатора от 0 до 90° свет ослабевает и будет наблюдаться постепенное затемнение. Когда же анализатор будет повернут на 90° , то свет совсем не будет проходить, так как поляризованный луч после поляризатора будет отражен в анализаторе (рис. 2, б) и наблюдатель после него увидит лишь темное пятно. В этом случае говорят, что призмы Николя поставлены **накрест**.

Используя поляризатор и анализатор, можно измерять оптическое вращение, вызываемое веществом. Для этого их вначале устанавливают накрест (на темноту). Затем между поляризатором и анализатором помещают вещество (твердое вещество или раствор, налитый в трубку, закрытую стеклами с обеих кон-

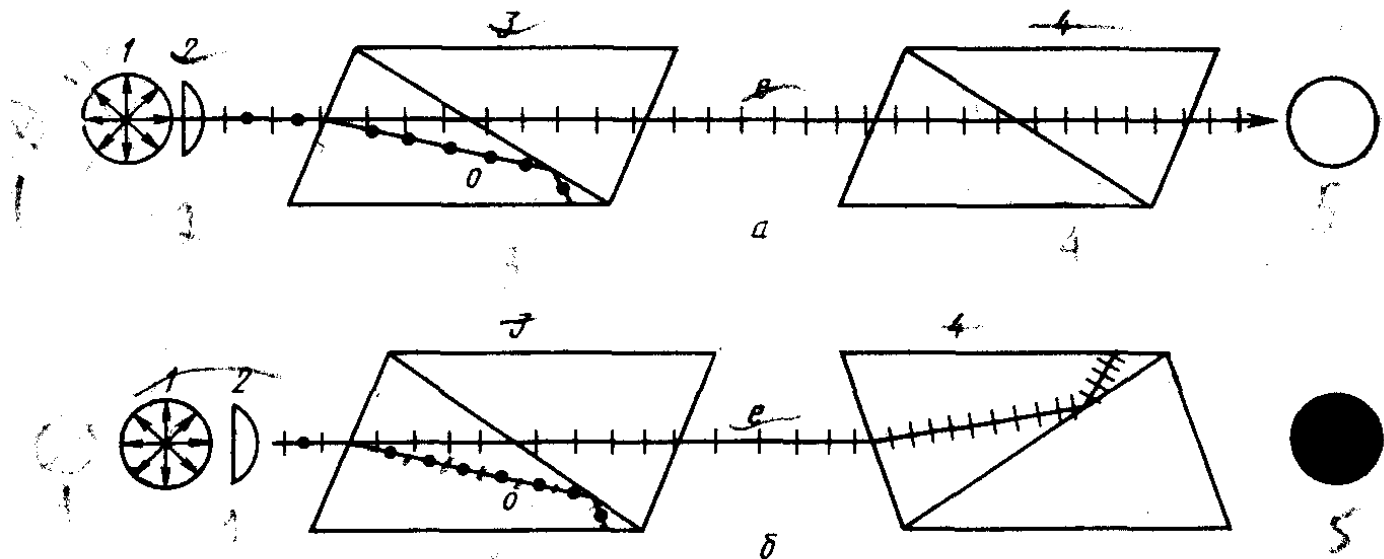


Рис. 2. Ход лучей через поляризатор и анализатор при различных их положениях:

a — плоскости колебаний совпадают; *б* — плоскость колебаний анализатора повернута на 90° (1 — источник света; 2 — линза; 3 — поляризатор; 4 — анализатор)

цов), вращающее плоскость поляризации. Поляризованный луч, проходя через вещество, повернет свою плоскость на некоторый угол и частично пройдет через анализатор, вследствие чего будет наблюдаться ослабление затемнения. Чтобы погасить этот свет, анализатор нужно повернуть на угол, равный углу поворота плоскости поляризации луча при прохождении его через вещество. На измерении этого угла и основан принцип работы простейшего поляриметра Митчерлиха (рис. 3).

Отклонение плоскости поляризации выражают в угловых градусах и называют углом вращения плоскости поляризации. Угол вращения α зависит от природы вещества, его концентрации, толщины слоя, длины волны света и температуры.

В сырье и продуктах сахарного производства наряду с сахарозой содержатся другие сахара и ряд нес сахаров, обладающих оптической активностью и влияющих на точность ее определения.

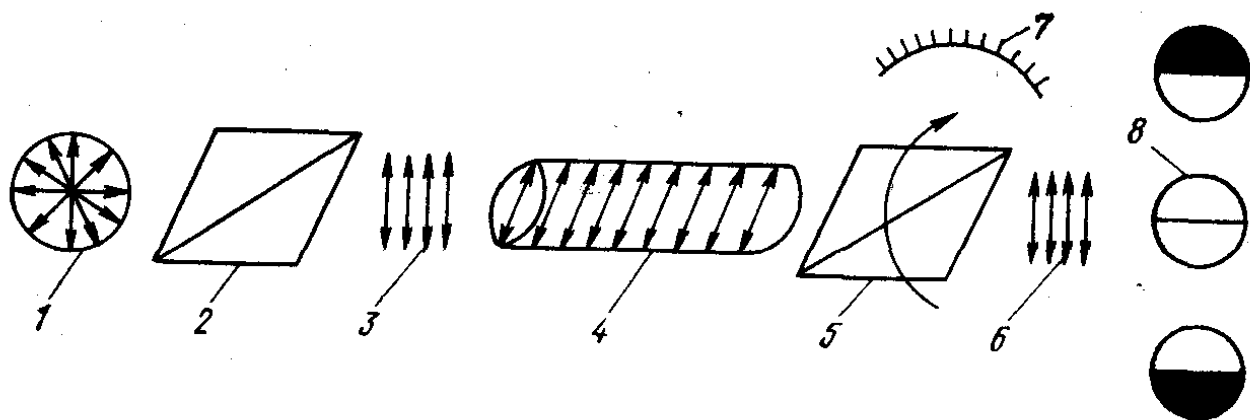


Рис. 3. Схема простейшего поляриметра и ход лучей в нем:

1 — источник света; 2 — поляризатор; 3 — поляризованный свет; 4 — вращение плоскости поляризации анализируемым раствором в кювете; 5 — анализатор; 6 — поляризованный свет после анализатора; 7 — шкала; 8 — поле зрения

При определении величины удельного вращения необходимо указывать длину волны света, при которой проводилось измерение. В поляриметрических измерениях обычно пользуются светом натриевой лампы с длиной волны 589,3 нм (линия D спектра).

Величина удельного вращения зависит и от температуры. Как правило, она уменьшается с повышением температуры. Это обусловлено изменением плотности раствора в зависимости от температуры. Поэтому поляриметрические определения обычно проводят при температуре 20°C.

Удельное вращение обозначают $[\alpha]_D^t$ с индексом D , указывающим на используемую при измерениях длину волны света линии D в спектре натриевой лампы, и индексом t , означающим температуру раствора. Так как в растворах удельное вращение обычно измеряют при 20°C, то и обозначают его $[\alpha]_D^{20}$.

Определив угол вращения плоскости поляризации α раствора известной концентрации c и определенной толщины l при температуре 20°C и длине волны света 593 нм, из уравнения находят величину удельного вращения

$$[\alpha]_D^{20} = \alpha \cdot 100 / cl, \quad (1)$$

где α — угол вращения, град; c — концентрация, г/100 см³; l — толщина слоя раствора, дм.

Если концентрация выражена в массовых процентах (p , %), то удельное вращение

$$[\alpha]_D^{20} = \alpha \cdot 100 / pdl, \quad (2)$$

где d — плотность раствора, г/см³; $c = pd$.

Концентрацию вещества в растворе, если известно его удельное вращение, находят по формулам:

$$c = \frac{\alpha \cdot 100}{[\alpha]_D^{20} l} \text{ (г/100 см}^3\text{);} \quad (3)$$

$$p = \frac{\alpha \cdot 100}{[\alpha]_D^{20} dl} \text{ (г/100 г).} \quad (4)$$

В табл. 1 приведены значения удельного вращения $[\alpha]_D^{20}$ ряда сахаров в водных растворах.

В табл. 1 приведены средние значения величин удельного вращения, так как величина удельного вращения зависит от концентрации вещества в растворе. Так, для сахарозы зависимость величины удельного вращения от концентрации описывается уравнением

$$[\alpha]_D^{20} = 66,435 + 0,0087 c - 0,000235 c^2. \quad (5)$$

Таблица 1

Вещество	$[\alpha]_D^{20}$	Вещество	$[\alpha]_D^{20}$
Сахароза	+66,5	Раффиноза (ангидрид)	+123,1
Глюкоза	+52,5	Лактоза	+55,3
Фруктоза	—92,1	Ксилоза	+18,8
Инвертный сахар	—20,6	Мелибиоза	+145,0
Галактоза	+80,5	Мальтоза	+128,5

Из уравнения следует, что $[\alpha]_D^{20}$ для сахарозы изменяется с изменением концентрации настолько незначительно, что для сахарозы в среднем можно считать $[\alpha]_D^{20} = 66,5^\circ$. С изменением температуры $[\alpha]_D^t$ для сахарозы изменяется также весьма незначительно:

$$[\alpha]_D^t = [\alpha]_D^{20} [1 - 0,000217 (t - 20)]. \quad (6)$$

Постоянство $[\alpha]_D^t$ сахарозы является важным моментом при определении ее поляриметрическим методом. В водно-спиртовых растворах величина удельного вращения сахарозы несколько возрастает.

В продуктах сахарного производства наряду с сахарами присутствуют и оптически активные несахара. Наличие их в продуктах может сказываться на точности определения. Для выяснения влияния таких несахаров на точность определения сахарозы необходимо знать величину их удельного вращения и степень их удаления при помощи осветлителей.

Величины удельного вращения отдельных несахаров и их изменение под действием свинцового уксуса, применяемого в качестве осветлителя при анализе продуктов сахарного производства, приведены в табл. 2.

Белки свеклосахарного производства имеют левое вращение.

Таблица 2

Вещество	$[\alpha]_D^{20}$	Воздействие свинцового уксуса
Яблочная кислота	—3,07	Не осаждается
Винная кислота	+14,03	Осаждается
Аспарагиновая кислота ¹	От +4 до —9	Не осаждается
Глутаминовая кислота	От +10 до —68	» »
Аспарагин	От —6 до —8	» »
Глутамин	+10	» »
Арабан	—76	» »
Пектин	От +131 до +230	Осаждается
	+285	»
Декстран	+203—233	Осаждается незначительно

¹ Значения удельного вращения для аминокислот изменяются в зависимости от реакции среды.

Но они практически полностью осаждаются свинцовым уксусом и поэтому не влияют на точность определения. Таким образом, при поляриметрическом определении сахарозы с применением для осветления раствора свинцового уксуса ошибки могут быть вызваны главным образом яблочной кислотой, аминокислотами и арабаном.

П. М. Силин указывает, что при анализе свеклы хорошего качества ошибка при поляриметрическом определении сахарозы за счет этих несахаров незначительна (примерно 0,04 %). При анализе мелассы ошибка будет больше из-за высокого содержания в ней несахаров. Следует иметь в виду, что ошибка при поляриметрическом определении сахарозы в сахарной свекле и продуктах ее переработки в значительной степени зависит от качества перерабатываемой свеклы. Она будет тем выше, чем хуже качество свеклы. Основными компонентами, влияющими на точность определения в этом случае, являются раффиноза и редуцирующие сахара.

На величину удельного вращения ряда несахаров (например, амидов и аминокислот) и сахарозы влияет и величина рН анализируемого раствора. Так, в присутствии щелочей величина удельного вращения сахарозы уменьшается за счет образования сахаратов, которые, как установлено экспериментально, имеют меньшее значение удельного вращения, чем сахароза. Следовательно, при поляриметрическом определении сахарозы в сильнощелочных растворах (дефектованный сок, сок I сатурации) получается меньшее ее содержание, чем ее находится в растворе.

По данным П. М. Силина, ориентировочно можно считать, что увеличение щелочности раствора сахарозы на каждые 0,1 % СаО приводит к снижению содержания сахарозы, определенной поляриметрическим методом, соответственно на 0,01 %. Поэтому если анализировать, например, сок I сатурации с щелочностью 0,1 % СаО поляриметрическим методом без предварительной нейтрализации уксусной кислотой, то ошибка при определении сахарозы за счет влияния сахаратов составит 0,1 % или при определении величины чистоты сока — около 0,7 %.

П. М. Силин считает, что при анализе сока II сатурации нейтрализация его уксусной кислотой излишняя, так как в этом случае ошибка в определении сахарозы весьма незначительна (менее 0,01 %). Это утверждение справедливо для свеклы хорошего качества с высокой натуральной щелочностью. При переработке свеклы пониженного качества щелочность сока II сатурации составляет 0,03—0,04 % СаО. В этом случае ошибка при определении сахарозы за счет сахаратов составит уже 0,3—0,4 % или при определении величины чистоты — около 0,3 %. Поэтому такой сок при определении в нем содержания сахарозы поляриметрическим методом следует предварительно нейтрализовать уксусной кислотой, что совсем несложно.

Полутеневые поляриметры (сахариметры)

Измерение угла вращения плоскости поляризации производят на поляриметрах разных модификаций. В современных полутеневых поляриметрах используется принцип сравнения интенсивности освещенности смежных поверхностей.

В этих поляриметрах вместо обычного поляризатора применяется полутеневое устройство, например призма Корню. Она представляет собой несколько видоизмененную призму Николя. Для получения призмы Корню призму Николя распиливают вдоль по плоскости главного оптического сечения (малой диагонали) на две части. Затем от каждой части удаляют шлифованием клин с углом $2,5^\circ$ и обе части снова склеивают. Полученная таким образом призма Корню (рис. 4) представляет собой как бы две половинки призмы Николя. Разница между призмами в том, что в призме Николя (рис. 4, а) плоскости поляризованного света параллельны между собой, а в призме Корню (рис. 4, в) они образуют между собой угол 5° , называемый полутеневым.

В полутеневом поляриметре при любом положении анализатора получить полное затемнение всего поля зрения (как в поляриметре Митчерлиха) нельзя. Для этого рассмотрим прохождение поляризованного света через анализатор (призма Николя) при различных его положениях относительно поляризатора (призма Корню).

Поставим анализатор (рис. 5) по отношению к поляризатору так, чтобы плоскости их главного оптического сечения $ОО$ были перпендикулярны или, другими словами, анализатор повернут по отношению к поляризатору на 90° , т. е. накрест. При таком положении в полутеневом поляриметре левая и правая половины поля зрения будут слабо освещены, т. е. в этом слу-

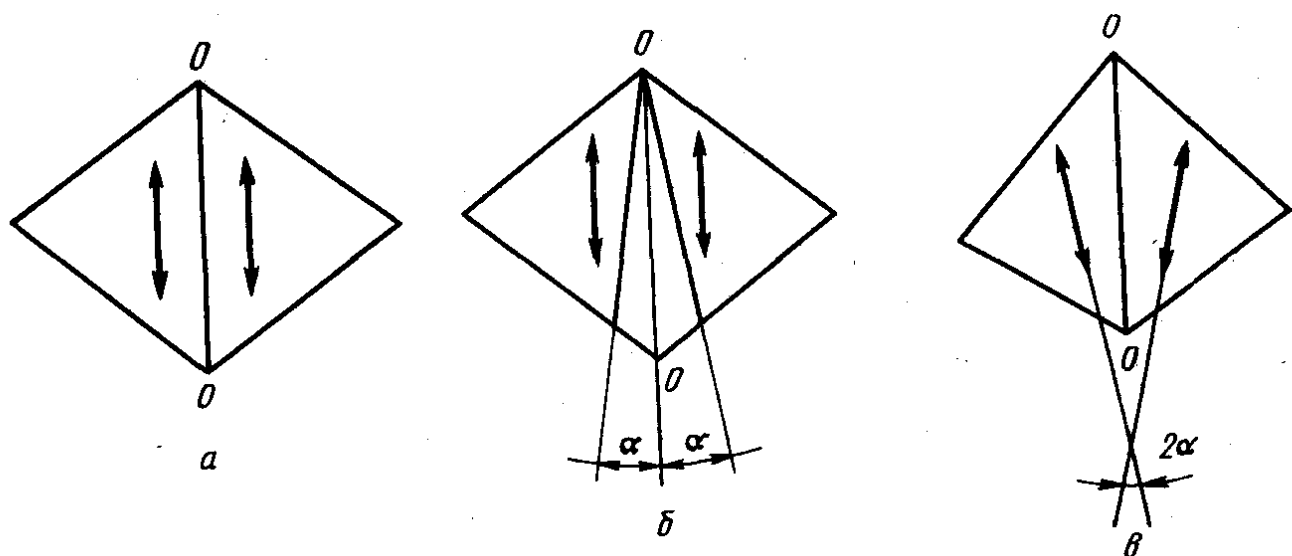


Рис. 4. Поперечный разрез призмы Николя (а) и призмы Корню (б — до склеивания; в — после склеивания)

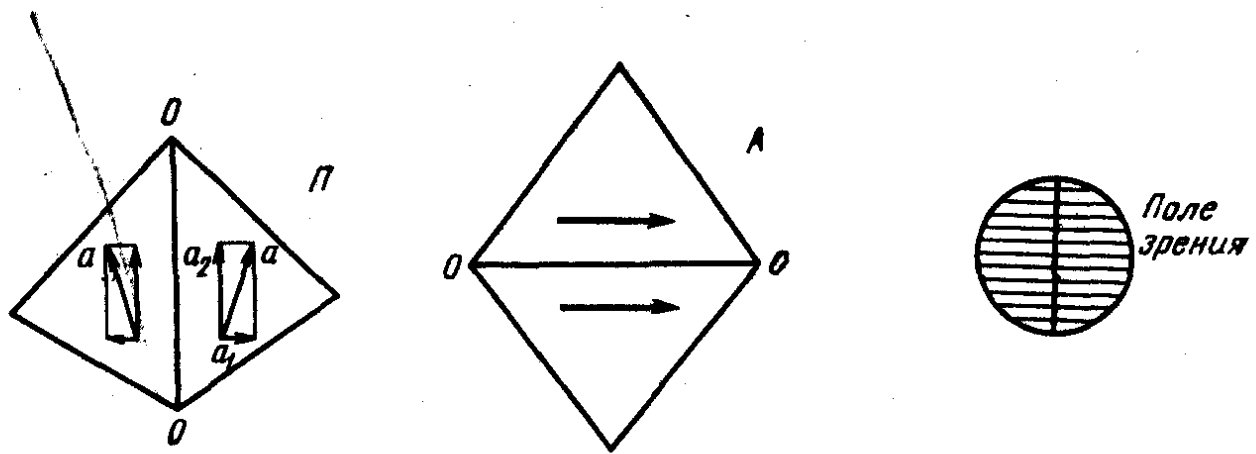


Рис. 5. Прохождение лучей через призму Корню (поляризатор) и призму Николя (анализатор)

чае будем наблюдать как бы полутени. Это обусловлено тем, что в полутеневом поляриметре и при таком положении анализатора через него будет проходить часть поляризованного света. Действительно, поляризованный луч a , выходящий из призмы Корню под углом α к оси OO , можно разложить на составляющие a_1 и a_2 (см. рис. 5). Составляющая a_1 перпендикулярна плоскости поляризации анализатора, и луч света, соответствующий ей, будет задержан в анализаторе. Составляющая a_2 параллельна плоскости поляризации анализатора, и луч света, соответствующий ей, пройдет через него. Величина составляющей a_2 равна $a \sin \alpha$, т. е. через анализатор будет проходить очень ослабленный свет.

Поскольку из левой и правой частей призмы Корню поляризованные лучи света выходят под одинаковым углом α , то левая и правая половины поля зрения будут одинаково затемнены. Повернем теперь анализатор так, чтобы плоскость его поляризации была перпендикулярна плоскости поляризованного луча, выходящего из левой половины призмы Корню. В этом случае поляризованный луч из левой части будет задержан в анализаторе, а правый пройдет ослабленным. Вследствие этого левая половина поля будет темной, правая — несколько освещена. Если анализатор поставить так, чтобы его плоскость поляризации была перпендикулярна поляризованному лучу, выходящему из правой призмы Корню, картина поля зрения изменится: левая будет освещена, правая будет темной. Таким образом, в полутеневом поляриметре при вращении анализатора правая и левая половины поля зрения все время видимы, изменяется лишь интенсивность их освещения. Поскольку в таких поляриметрах нулевая точка устанавливается не на полную темноту, а на равномерное затемнение поля зрения, то среднее положение анализатора в этом случае может быть установлено с высокой точностью.

Недостатками призмы Корню являются: наличие в поле зрения широкой линии раздела (по месту склеивания) между его

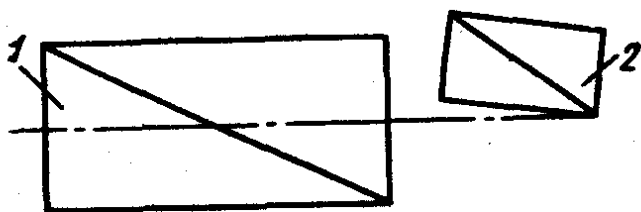


Рис. 6. Полутеневой поляризатор Липпиха

половинами и невозможность менять величину полутеневого угла, что снижает чувствительность прибора.

Более совершенным полутеневым устройством является поляризатор конструкции Липпиха, который проще в изготовлении.

Поляризатор Липпиха, как и призма Корню, обеспечивает получение поляризованных лучей, плоскости колебаний которых образуют между собой небольшой угол. Только в поляризаторе Липпиха (рис. 6) это достигается за счет применения двух призм Николя: обычной большой (главной) призмы Николя 1 и малой (вспомогательной) 2, установленной так, что через нее проходит только половина лучей, выходящих из призмы 1, а плоскость ее главного оптического сечения составляет с плоскостью главной призмы $5-10^\circ$. Величину этого полутеневого угла в поляризаторе Липпиха можно легко менять, поворачивая малую призму. Это очень важно, так как чувствительность полутеневого поляриметра зависит от величины полутеневого угла.

Картина изменения освещенности половин поля зрения в поляризаторе Липпиха такая же, как и в призме Корню. Однако в нем границей между правой и левой половинами поля зрения является ребро полупризмы, которое при устанoвке на полутень совершенно невидимо, что позволяет устанавливать нулевую точку.

Известна конструкция поляризатора Липпиха с двумя вспомогательными призмами, расположенными симметрично позади главной призмы. При применении поляризатора с тремя призмами в окуляре поле зрения наблюдается разделенным на три части, ограниченные двумя тонкими вертикальными линиями. Применение поляризатора с тремя призмами позволяет проводить измерения с точностью, которая примерно в два раза выше, чем при применении поляризатора с двумя призмами.

В полутеневом поляриметре с поляризатором Липпиха (рис. 7) установка освещенности полей зрения осуществляется путем

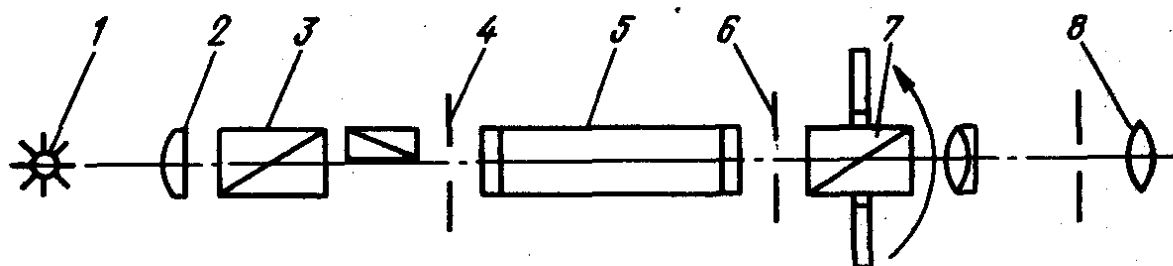


Рис. 7. Схема полутеневого поляриметра с круговой шкалой:

1 — источник света; 2 — собирающая линза; 3 — полутеневой поляризатор; 4, 6 — диафрагмы; 5 — кювета; 7 — анализатор; 8 — окуляр

вращения подвижного анализатора. По лимбу, вращающемуся вместе с анализатором, отсчитывают угол поворота. Шкала в таких поляриметрах круговая. Вместо призм Николя в поляриметрах с круговой шкалой могут быть использованы и поляроиды. Однако обязательным условием для поляриметров с круговой шкалой является наличие монохроматического света (применение натриевой лампы, светофильтров). При применении в таких поляриметрах обычного света будет наблюдаться оптическая дисперсия света, что не позволит проводить измерения.

Поляриметры с круговой шкалой из-за наличия монохроматического света применяются главным образом для калибровки пластинок из кварца и специальных аналитических исследований.

Для контроля в сахарном производстве применяются специальные поляриметры, получившие название сахариметров. Особенностью сахариметров является использование в них света обычных источников (электрической лампочки). Это стало возможным благодаря применению в них кварцевой компенсации, которая позволяет исключить оптическую дисперсию света. Использование кварца в качестве компенсатора основано на его оптических свойствах. Кварц, сахароза и другие сахара имеют очень близкие значения коэффициента дисперсии¹.

Действительно, в случае использования обычного света поляризованный свет после поляризатора при прохождении через слой анализируемого раствора, например сахарозы или другого сахара, разложится на составляющие части спектра, образуя «радугу». Если же за слоем анализируемого раствора поместить кварцевую пластинку², имеющую вращение, обратное вращению вещества, то в кварце каждый из лучей определенной длины волны повернется в зависимости от толщины пластинки на соответствующий угол, но уже в другую сторону, чем он был повернут оптически активным веществом.

Можно подобрать пластинку кварца такой толщины, при которой каждый из лучей будет повернут на тот же угол, на который он был повернут оптически активным веществом. Образующаяся «радуга» в результате разложения света исследуемым раствором после прохождения через пластинку кварца исчезает. Таким образом, в этом случае величина вращения плоскости поляризации исследуемого раствора равна величине вращения пластинки кварца. Измерив толщину пластинки, легко определить угол поворота плоскости поляризации исследуемым раствором.

¹ Коэффициент дисперсии представляет собой отношение величины удельного вращения при данной длине волны $[\alpha]_{\lambda}^{20}$ к величине удельного вращения при $\lambda = 653,6$ нм ($[\alpha]_{653,6}^{20}$).

² Кварцевые пластинки из природных кристаллов могут быть право- и левовращающими.

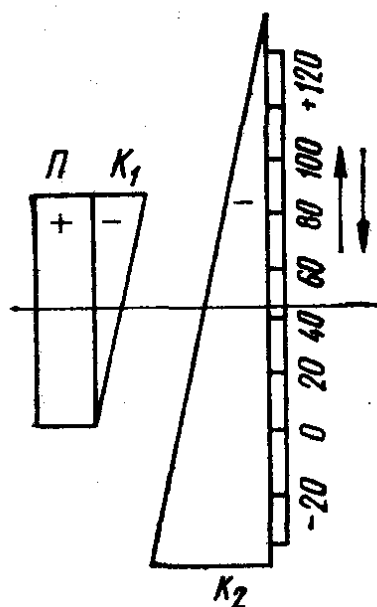


Рис. 8. Кварцевая клиновья компенсация

Измерение толщины кварца, компенсирующего вращение раствора сахарозы, легко достигается при помощи клинового кварцевого компенсатора. В поляриметрах (сахариметрах) с кварцевой компенсацией анализатор закреплен неподвижно и поставлен по отношению к поляризатору накрест, т. е. на полутень (нулевое положение). Компенсатор устанавливается за слоем исследуемого раствора перед анализатором. Клиновый кварцевый компенсатор (рис. 8) состоит из правовращающей кварцевой пластинки $P_{(+)}$ и двух левовращающих клиньев $K_{1(-)}$ и $K_{2(-)}$, из которых $K_{2(-)}$ может перемещаться параллельно более короткому клину $K_{1(-)}$. Кварцевые клинья в поляриметре устанавливают горизонтально, чтобы их оптическая ось была параллельна оси прибора. Клинья изготовлены так, что, если их сложить вместе, получится пластинка с параллельными сторонами.

За счет этого при любом положении подвижного более длинного клина $K_{2(-)}$ оба клина образуют горизонтальную параллельную пластинку. При этом толщина пластинки изменяется в зависимости от положения подвижного клина $K_{2(-)}$. В связи с тем что при перемещении подвижного клина меняется толщина пластинки, образуемой клиньями $K_{1(-)}$ и $K_{2(-)}$, изменяется и величина вращения плоскости поляризации при прохождении поляризованного света через кварцевый клиновый компенсатор. При положении подвижного клина $K_{2(-)}$, когда общая толщина обоих левовращающих клиньев равна толщине правовращающей кварцевой пластинки $P_{(+)}$, величина вращения плоскости поляризации кварцевым компенсатором будет равна нулю. Если же перемещением подвижного клина уменьшить толщину пластинки, составленной из клиньев, то компенсатор будет уже давать правое вращение. При увеличении толщины пластинки из клиньев, наоборот, компенсатор будет иметь левое вращение.

Изменяя путем перемещения подвижного клина толщину образуемой обоими клиньями пластинки, можно легко менять при помощи кварцевого компенсатора величину и направление (левое или правое) вращения плоскости поляризованного света. Это позволяет компенсировать и измерить вращение исследуемого раствора, по величине которого определяется концентрация вещества в растворе.

Поскольку толщина клина и величина угла его вращения при перемещении изменяются прямо пропорционально перемещению, то на основании изменения перемещения клина можно по шкале

определить концентрацию вещества. Шкала поляриметра с клиновой кварцевой компенсацией состоит из двух частей: основной шкалы и вспомогательной (нониуса). Основная шкала с делениями в виде пластинки прикреплена к рамке, в которую вмонтирован подвижный клин, перемещающийся влево и вправо при помощи шестеренки и зубчатой рейки. К рамке неподвижного клина прикреплена неподвижная пластинка с делениями вспомогательной шкалы, плотно прилегающая к подвижной шкале, перемещающейся вместе с подвижным клином. Нониус позволяет отсчитывать десятые доли делений, которые показывает шкала. Это достигается тем, что длина шкалы нониуса, равная девяти частям основной шкалы, разделена на десять частей (рис. 9, а). Поэтому каждый интервал нониуса на 0,1 меньше, чем интервал деления шкалы.

Целые деления находят по основной шкале против нулевого деления нониуса, а десятые отсчитывают по шкале нониуса, беря в качестве результата то его деление, которое наиболее точно совпадает с делением основной шкалы и образует с ним прямую линию. Например, из рис. 9, б видно, что против деления 0 нониуса находится деление 12 основной шкалы. Поскольку целая величина на основной шкале представляет собой правое вращение, то по шкале нониуса находят справа от нулевого деления, которое наиболее точно совпадает с делением основной шкалы. В данном случае это седьмое деление, что соответствует 0,7. Конечный результат — $12,7^{\circ}\text{S}$. При левом вращении (например, при исследовании растворов инвертного сахара, фруктозы) отсчитывают деления, которые лежат слева от нулевого деления, и приплюсовывают их к значению, которое находят по основной шкале против нулевого деления нониуса.

Международной комиссией по единым методам исследований в сахарной промышленности принята в качестве нормальной

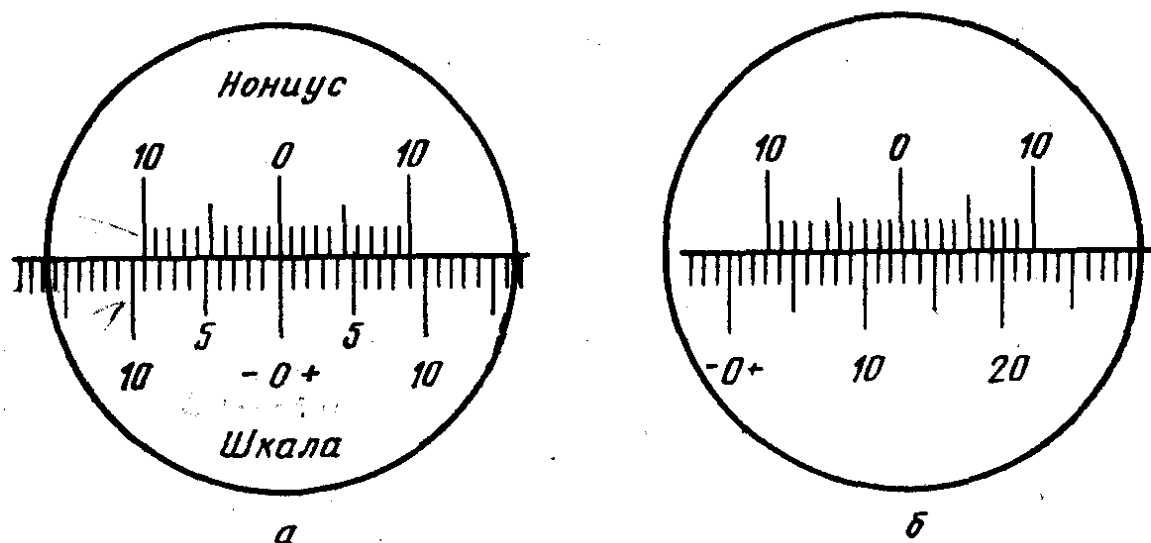


Рис. 9. Шкала сахариметра с нониусом:
а — $0,0^{\circ}\text{S}$; б — $12,7^{\circ}\text{S}$

навеска, равная 26 г в 100 см³ при 20°C. Для поляриметров с клиновой компенсацией (сахариметры) этой же комиссией принята Международная сахарная шкала. Сто градусов этой шкалы (100°S) соответствуют вращению водного раствора, в 100 см³ которого содержится 26 г чистой сахарозы, измеренному при 20°C в поляриметрической кювете (трубке) длиной 200 мм (нормальная кювета). 1°S сахарной шкалы соответствует 0,26 г сахарозы в 100 см³ раствора или 1% сахарозы.

Международная сахарная шкала весьма удобна для анализа продуктов, содержащих сахарозу, так как при применении для анализа нормальной навески (26 г в 100 см³) и поляриметрической кюветы длиной 200 мм отсчет по этой шкале в поляриметре дает содержание сахарозы в продукте в процентах.

В отличие от поляриметров с кварцевой компенсацией, имеющих линейную шкалу, поляриметры с вращающимся анализатором имеют круговую шкалу, разделенную на 360°. Между линейной шкалой сахариметра и круговой существует определенное соотношение. Чтобы перейти от делений линейной шкалы к делениям круговой, можно воспользоваться формулой (1).

При этом, если поляриметр с линейной шкалой при анализе раствора, в 100 см³ которого содержится 26 г сахарозы, при использовании кюветы длиной 200 мм показывает 100°S, а удельное вращение сахарозы $[\alpha]_D^{20} = 66,5^\circ$, то в поляриметре с круговой шкалой плоскость поляризации под действием раствора сахара отклонится на величину α° :

$$\alpha^\circ = \frac{[\alpha]_D^{20} l c}{100} = \frac{66,5 \cdot 2 \cdot 26}{100} = 34,58^\circ.$$

Следовательно, 100°S делений линейной шкалы соответствуют 34,58° круговой. Поскольку 1°S соответствует 1 г сахарозы в 100 г вещества, то простым пересчетом найдем, что 1° круговой шкалы соответствует 2,8854 г сахарозы в 100 г вещества.

Поляриметры с круговой шкалой, как и с линейной, имеют две шкалы: основную и вспомогательную (нониус). Для контроля в сахарной промышленности в настоящее время поляриметры с круговой шкалой не применяются. Они используются для калибровки кварцевых пластинок и исследовательских целей.

В сахариметрах шкала градуирована по сахарозе и отсчет по ней дает непосредственное содержание сахарозы в анализируемом продукте (веществе) в процентах. Чтобы по шкале сахариметра непосредственно получить содержание в процентах других сахаров, определяемых поляриметрическим методом, необходимо приготовить раствор с соответствующей нормальной навеской. Величина нормальной навески зависит от величины удельного вращения определяемого сахара.

Поскольку 100°S сахарной шкалы сахариметра соответствуют

34,58°, то на основании величины удельного вращения анализируемого сахара по уравнению (1) можно рассчитать величину нормальной навески. Например, для глюкозы, имеющей $[\alpha]_D^{20} = 52,5^\circ$, получим величину нормальной навески:

$$c = \frac{34,58 \cdot 100}{[\alpha]_D^{20} \cdot 2} = \frac{34,57 \cdot 100}{52,5 \cdot 2} = 33,05 \text{ г.}$$

При анализе вещества, содержащего глюкозу, нужно взять его навеску, равную 33,05 г, и, растворив ее в воде, довести объем до 100 мл. Поляриметрирование такого раствора в кювете длиной 200 мм и даст по шкале сахариметра процентное содержание глюкозы в веществе. Подобным образом можно рассчитать нормальную навеску и других сахаров.

Для контроля в сахарном производстве применяются сахариметры СУ-3 и СУ-4. Основное отличие сахариметров состоит в том, что в СУ-4 шкала нониуса разделена на 20 делений, а не на 10, как в СУ-3, т. е. цена деления нониуса в СУ-4 равна $0,05^\circ S$, а в СУ-3 — $0,1^\circ S$. Это позволяет делать отсчеты с точностью до $0,05^\circ S$, т. е. точность СУ-4 в два раза выше, чем СУ-3.

Сахариметры представляют собой поляриметры с простой клиновой компенсацией. Основными элементами оптической схемы (рис. 10) являются: полутеневая призма-поляризатор, кювета с исследуемым раствором, клиновый компенсатор, включающий подвижный кварцевый и два неподвижных клина, анализатор, зрительная труба, состоящая из объектива и окуляра. В сахариметре световой поток от электролампы 1 проходит через светофильтр 2 (или матовое стекло 3), конденсор 4, поляризатор

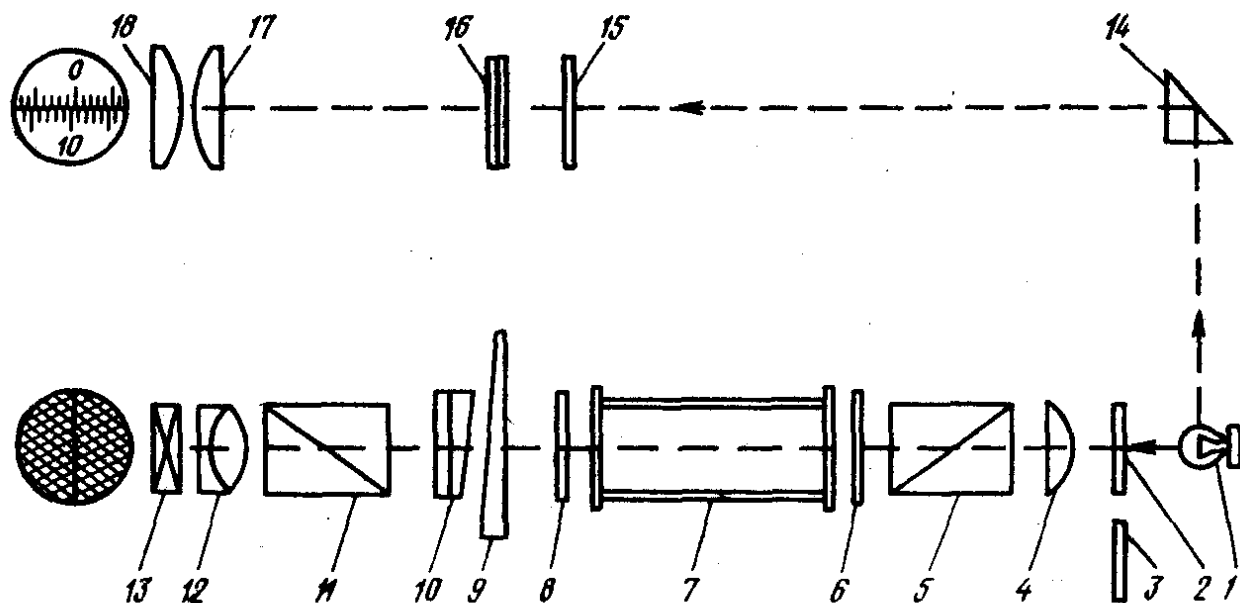


Рис. 10. Оптическая схема сахариметра СУ-3:

1 — электролампа; 2 — светофильтр; 3 — матовое стекло; 4 — конденсор; 5 — полутеневая поляризатор; 6, 8, 15 — защитные стекла; 7 — кювета с исследуемым раствором; 9 — подвижный левый кварцевый клин; 10 — неподвижный правый кварцевый клин; 11 — анализатор; 12, 13 — зрительные трубы; 14 — призма полного внутреннего отражения; 16 — шкала для отсчета с неподвижным нониусом; 17, 18 — лупы для отсчета по шкале

5, исследуемый раствор, кварцевый компенсатор и неподвижный анализатор. Анализатор по отношению к поляризатору установлен так, что он пропускает оба потока поляризованного света, равных по силе света, и в поле зрения зрительной трубы, установленной после анализатора, видны две равноосвещенные половины поля, разделенные тонкой линией. Шкала и нониус освещаются электролампой, свет от которой проходит через призму полного внутреннего отражения. Для увеличения делений шкалы и нониуса служит лупа 17. Выравнивание освещенности половин поля зрения в сахариметре осуществляется путем перемещения большого кварцевого клина.

Наличие светофильтра 2 в оптической схеме сахариметра вызвано тем, что оптические дисперсии сахарозы и кварца, очень близкие между собой, все же не совпадают полностью. При этом разница между величинами коэффициента дисперсии для кварца и сахарозы возрастает с уменьшением длины волны света. В области спектра 550—400 нм (голубой, синий и фиолетовый) эта разница уже ощутима. Для поглощения этой части спектра света в поляриметре применяется стеклянный светофильтр желтого цвета. Он и будет поглощать фиолетовые, зеленые и синие лучи света, поскольку желтый свет для них является дополнительным.

При анализе окрашенных продуктов сахарного производства, растворы которых сами имеют желтый цвет и поглощают лучи указанной части спектра, пользуются не светофильтром, а матовым стеклом, что позволяет улучшить освещение поля зрения в сахариметре.

Сахариметр СУ-3 (рис. 11) состоит из узла измерительной головки 8 и осветительного узла 2, соединенных между собой траверсой 5, на которой находятся камера 6 для помещения трубки с исследуемым раствором и оправа 4 с поляризатором. Траверса с измерительной головкой и осветительным узлом укреплена на основании 13, в котором смонтирован понижающий трансформатор, подсоединяющийся через специальный шнур с вилкой к штепсельной розетке электросети.

Измерительная головка имеет два окуляра: окуляр шкалы с нониусом 9 и окуляр анализатора 10, наблюдая в который вращением рукоятки 12 устанавливают однородность освещения обеих половин поля зрения. С тыльной стороны измерительной головки находится винт 7 для установки прибора на нуль с помощью съемного ключа.

В осветительный узел входят патрон с лампой, поворотная обойма 3 со светофильтром, матовым стеклом и диафрагмой.

Работа на сахариметре осуществляется в следующем порядке. Прибор включают, при этом загорается лампочка осветителя. Затем оба окуляра последовательно устанавливают по глазу наблюдателя, вращая их оправы. Добиваются такого положения, чтобы в окуляре анализатора была четко видна вертикальная линия, разделяющая поле зрения, а в окуляре шкалы четко и ясно видны деления (штрихи) и цифры шкалы и нониуса.

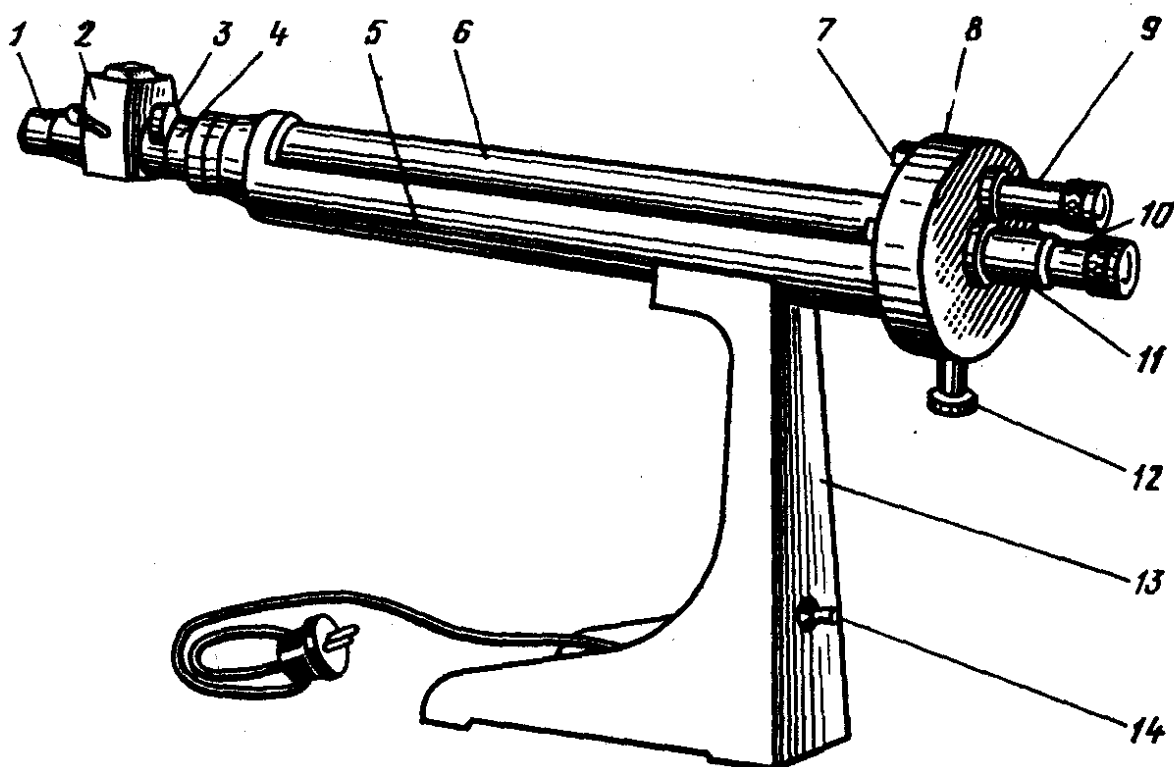


Рис. 11. Сахариметр СУ-3:

1 — патрон с лампочкой; 2 — осветительный узел; 3 — поворотная обойма со светофильтром; 4 — оправка с поляризатором; 5 — траверса; 6 — камера для поляризметрической кюветы; 7 — винт для установки шкалы на нуль прибора; 8 — измерительная головка; 9 — окуляр шкалы с нониусом; 10 — окуляр анализатора; 11 — гильза с анализатором; 12 — рукоятка кремальной передачи; 13 — основание прибора; 14 — тумблер

Перед началом измерений необходимо проверить правильность нулевой точки. Для этого в холостом положении прибора, т. е. без поляризметрической кюветы, вращением рукоятки кремальной передачи добиваются одинаковой освещенности обеих половинок поля зрения. При этом нуль шкалы должен точно совпадать с нулевым делением нониуса (см. рис. 9, а). При отклонении с помощью установочного ключа, прилагаемого к сахариметру, перемещают нониус до совмещения его нулевого деления с нулевым делением шкалы.

Затем поляризметрическую кювету заполняют анализируемым раствором. Для этого с одной ее стороны свинчивают гайку и снимают покровное стекло. Кювету вначале ополаскивают анализируемым раствором, а затем заполняют ее им так, чтобы образовался выпуклый мениск из жидкости (наличие его позволяет избежать образования пузырька воздуха в кювете). Тщательно вытертым досуха покровным стеклом сдвигают с торца кюветы лишнюю жидкость и закрывают им кювету. Затем проверяют, нет ли в кювете пузырька воздуха, и завинчивают гайку. Кювету с анализируемым раствором помещают в камеру и закрывают крышкой. При этом в окуляре анализатора наблюдается различная освещенность полей зрения. Вращением рукоятки кремальной передачи выравнивают их освещенность и производят отсчет показаний с точностью до $0,1^{\circ}\text{S}$ на СУ-3 и до $0,05^{\circ}\text{S}$ на СУ-4. Определение повторяют пять раз и рассчитывают среднее арифметическое, которое и является результатом измерения.

Положение поворотной обоймы, включающей матовое стекло, светофильтр и диафрагму, зависит от окраски анализируемых растворов. Анализ бесцветных и слабоокрашенных растворов проводят с использованием матового стекла — поворотная обойма узла осветителя находится в положении, соответствующем обозначению М. Если при анализе таких растворов наблюдается некоторое различие в оттенках окраски обеих половин поля зрения

(желтоватый или голубоватый оттенок), затрудняющее выравнивание освещенности обеих половин зрения, то в оптическую систему прибора вводят светофильтр: поворотную обойму ставят в положение, соответствующее обозначению С. При анализе темноокрашенных растворов работают с диафрагмой (положение обоймы без обозначения) для получения максимальной интенсивности освещения поля зрения.

Определение точки компенсации в сахариметрах СУ-3 и СУ-4 зависит от индивидуальных свойств зрения оператора. Вследствие этого разница в результатах измерений отдельными операторами на этих приборах составляет $0,1—0,2^{\circ}\text{S}$. Этого недостатка лишены автоматические поляриметры. Так, в поляриметре марки А1-ЕПЛ компенсация вращения плоскости поляризации света анализируемым раствором выполняется автоматически и отсчет по шкале выводится на печатающее устройство. Автоматический поляриметр входит в комплект линии УЛС-1 для определения сахаристости сахарной свеклы. Принципиальная оптическая схема автоматического поляриметра не отличается от схемы сахариметра СУ-3.

Поляриметрические кюветы

Точность поляриметрических определений в значительной степени зависит от правильного пользования поляриметрическими кюветами. Они бывают трех типоразмеров: длиной 200 мм (нормальные), 100 мм (полуноормальные) и 400 мм (двухнормальные) с внутренним диаметром 7 или 9 мм. Кюветы изготавливаются из стекла и металла (медь, латунь) с навинчивающимися головками, которые прижимают к концам кювет закрывающие их поляриметрические стекла. Имеется несколько конструкций поляриметрических кювет (рис. 12). Обычная кювета (рис. 12, а) состоит из собственно трубки с резьбой на обоих концах, двух гаек, двух стеклышек и двух резиновых прокладок. Кювета с расширением на одном из концов (рис. 12, б) более удобна для заполнения ее исследуемым раствором.

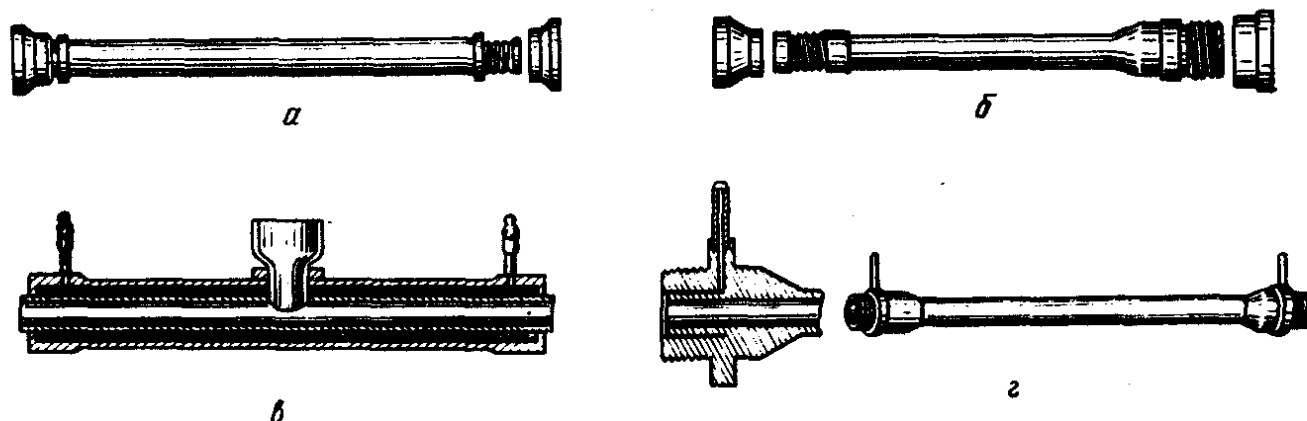


Рис. 12. Поляриметрические кюветы:

а — обычная; б — с расширением; в — с кожухом для термостатирования; г — проточная

В этой кювете легко избавиться от пузырька воздуха: достаточно наклонить кювету, и пузырек поднимется в более широкую часть ее. Кювета с кожухом для термостатирования (рис. 12, в) и тубусом в центре, через который ее заполняют раствором, а затем в него вставляют термометр, применяется обычно в тех случаях, когда требуется высокая точность анализа или анализируются растворы, величина вращения плоскости поляризации которых сильно зависит от температуры (например, растворов, полученных после инверсии сахарозы). Заполнение исследуемым раствором кювет такой конструкции проводится при завинченных головках: пузырьки воздуха удаляют путем наклона кюветы.

Для массовых анализов очень удобны проточные кюветы (рис. 12, г), которые имеют в начале и конце отверстия. Заполнение таких кювет производится без разбора головки. Точность поляриметрических измерений в значительной степени зависит от применяемой кюветы. Чем больше длина кюветы, тем точнее результаты измерений. Однако с увеличением длины кюветы затрудняется выравнивание интенсивности освещенности половин поля зрения. Поэтому поляриметрические кюветы длиной 400 мм обычно применяются для анализа неокрашенных растворов с низким содержанием сахара (например, сточные воды), кюветы длиной 100 мм — для анализа темноокрашенных продуктов (меласса, оттеки). Главным же образом при поляриметрическом контроле продуктов сахарного производства применяются кюветы длиной 200 мм.

Длина применяемых поляриметрических кювет должна находиться в определенных допустимых пределах. Так, для кювет длиной 400 мм отклонение их длины не должно превышать 0,1 мм, а для кювет длиной 200 и 100 мм — не более $\pm 0,05$ мм. Такие требования к точности длины кювет обусловлены тем, что, например, отклонение $\pm 0,05$ мм кюветы длиной 200 мм дает ошибку в определении сахара, равную 0,03 %.

Длина кюветы должна быть во всех направлениях одинаковой, поэтому проверку длины кювет микрометром с соответствующим пределом измерений необходимо проводить в четырех направлениях.

Точность определений может зависеть от применяемых в поляриметрических кюветах стеклышек. Последние иногда могут сами вращать плоскость поляризации вследствие наличия в них внутреннего напряжения. Поэтому перед работой их следует проверять. Внутреннее напряжение в стеклышках может возникать и при сильном завинчивании головок кюветы, поэтому их не следует сильно зажимать. Перед употреблением кюветы должны быть вымыты и досуха вытерты с помощью неплотного комочка фильтровальной бумаги, который проталкивают внутрь с помощью деревянной палочки (ни в коем случае стеклянной).

Наполнять поляриметрическую кювету следует при температуре 20°C. При заполнении трубки ее следует брать за верхнюю головку двумя пальцами и все операции проводить осторожно, чтобы не нагреть руками стенки кюветы.

Проверку правильности показания сахариметров проводят при помощи контрольной кюветы с кварцевыми пластинками. Контрольная кювета состоит из трубки с навинчивающимися на нее головками, в одной из которых находится левовращающая контрольная кварцевая пластинка (-40°S), а в другой — правовращающая ($+100^{\circ}\text{S}$).

Контрольную кювету вкладывают в камеру сахариметра, выравнивают интенсивность освещенности полей и делают отсчет по шкале сахариметра. Величина отсчета должна быть равна 60°S , т. е. алгебраической сумме величин обеих пластин ($-40 + 100 = 60$). Если из контрольной кюветы вывинтить головку с пластинкой $+100^{\circ}\text{S}$, то сахариметр должен показать величину -40°S . Расхождения в показаниях поверяемого прибора и контрольной кюветы являются погрешностью данного прибора, которая не должна превышать его паспортных данных.

Приготовление и осветление раствора анализируемого продукта

Приготовление раствора анализируемого продукта. Точность поляриметрического анализа зависит от правильного взятия навески пробы анализируемого продукта и тщательности выполнения операций, связанных с приготовлением раствора для анализа.

Точность взятия навески пробы для анализа зависит от анализируемого продукта и важности полученной величины для техникохимического контроля и учета. Считается, что ее величина должна быть на порядок выше, чем относительная погрешность самого измерения. Точность взвешивания (в г)

$$\Delta g = 0,1 \text{ г} / 10P, \quad (7)$$

где 0,1 — погрешность измерения на поляриметре, $^{\circ}\text{S}$; g — навеска продукта, г; P — показание поляриметра, $^{\circ}\text{S}$.

Рассмотрим точность взятия навески на примерах определения содержания сахара в мелассе и сахаре-песке. Знание содержания сахара в этих продуктах необходимо при определении баланса сахарозы, проводимом при учете сахарного производства. Например, при анализе мелассы (навеска 52 г, колба вместимостью 200 см³, показание поляриметра 50°S , кювета длиной 200 мм) навеску необходимо взвешивать с точностью до 0,01 г, т. е. $0,1 \cdot 52 / 500$. Навеску в этом случае можно отвешивать на технических лабораторных весах.

При анализе сахара-песка (навеска 26 г, колба вместимостью 100 см³, кювета длиной 200 мм, показание поляриметра $99,6^{\circ}\text{S}$) навеску следует взвешивать уже с точностью до 0,0026 г, т. е. $0,1 \cdot 26 / 99,6 \cdot 10$. Навеску в этом случае необходимо отвешивать на аналитических лабораторных весах.

Для отвешивания и перевода в колбы навесок жидких, густых и сыпучих продуктов сахарного производства при выполнении лабораторных анализов служат чашки вместимостью 215 или 150 см³. Они представляют собой тонкостенные сосуды с вытянутым носиком из некорродирующего металла типа нейзильбер или мельхиор. Эти чашки удобны еще и тем, что в них можно быстро получить раствор, применяя для этого нагретую дистиллированную воду, исследуемую пробу (густой продукт или кристаллический сахар), и затем легко перевести его в мерную колбу. При растворении следует применять такое количество воды, чтобы раствор в колбе занимал примерно $\frac{2}{3}$ объема мерной колбы, т. е. чтобы в мерную колбу можно было добавить рекомендуемое количество осветлителя.

Содержимое колбы перемешивают круговым движением и доливают дистиллированную воду почти до метки. Пену, образующуюся при добавлении осветлителя и затрудняющую наполнение колбы до метки, гасят несколькими каплями эфира. Колбу с раствором помещают на 20—30 мин на водяную баню температурой 20°C и затем, осторожно добавляя дистиллированную воду, доводят объем колбы до метки. Закрыв отверстие колбы, ее несколько раз встряхивают и переворачивают. Затем содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр. Воронка должна быть таких размеров, чтобы содержимое колбы полностью уместилось на фильтре. (При фильтровании растворов сахара воронку с фильтром во избежание испарения воды необходимо закрыть часовым стеклом.)

Приемная колба для фильтрата должна быть сухой и чистой. Первую порцию фильтрата (около 10 см³) отбрасывают или возвращают снова на фильтр. Для поляриметрического определения берут полученный после этого фильтрат.

Осветление раствора анализируемого продукта. В средах, содержащих загрязнения, происходит рассеяние линейно поляризованного света, в результате чего его интенсивность ослабевает. Красящие вещества, находящиеся в растворе, также поглощают часть поляризованного света. Вследствие этого для поляриметрического анализа можно применять лишь совершенно прозрачные и по возможности менее окрашенные растворы. Продукты сахарного производства, как правило, содержат вещества коллоидной дисперсности и окрашенные соединения. Поэтому для поляриметрического анализа все продукты сахарного производства нужно осветлять. Осветление продуктов сахарного производства проводится при помощи химических реагентов, которые способны осаждать коллоиды и адсорбировать красящие вещества. Образовавшийся при этом осадок отделяют фильтрованием. Для осветления продуктов сахарного производства наиболее широко используются свинцовый уксус, нейтральный раствор ацетата свинца и реактив Герлеса.

Свинцовый уксус представляет собой раствор основной уксусносвинцовой соли состава $2\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, получаемой на основе свинцового глета PbO и ацетата свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Осветление растворов продуктов сахарного производства при применении свинцового уксуса происходит за счет осаждения и адсорбции части нес сахаров под действием ионов Pb^{2+} и гидроксида $\text{Pb}(\text{OH})_2$, образующихся вследствие гидролиза основного ацетата свинца. С помощью свинцового уксуса из растворов хорошо удаляются белки, сапонины, часть красящих веществ, большинство органических кислот.

Осаждение нес сахаров свинцовым уксусом является неполным: часть из них, например аминокислоты, бетаин, молочная кислота, арабан, им вообще не осаждается. Красящие вещества осаждаются лишь частично, поэтому осветленные растворы окрашены в желтый цвет.

Раффиноза свинцовым уксусом не осаждается, глюкоза и фруктоза осаждаются частично, причем фруктоза в большей степени, чем глюкоза.

Осветляющая способность свинцового уксуса зависит от содержания в нем PbO , т. е. от его основности. При этом, чем больше его основность, тем выше и осветляющая способность. Однако надо иметь в виду, что при высокой щелочности (более 35%) измеряемые величины оптического вращения несколько меньше действительных за счет связывания части сахарозы свинцовым уксусом и перехода ее в осадок. Поэтому при приготовлении свинцового уксуса следует строго придерживаться методики его приготовления.

Свинцовый уксус применяется в виде 30%-ного раствора или порошка (так называемый сухой осветлитель). На 100 см³ раствора исследуемого продукта добавляется свинцового уксуса в виде раствора от 5 до 30 см³, в виде порошка 1—1,5 г. Оптимальное количество свинцового уксуса для каждого из анализируемых продуктов обычно указывается в инструкции для производства анализов (например, Инструкция по химико-техническому контролю и учету сахарного производства, 1983). Если это количество неизвестно, то его определяют опытным путем. Для этого раствор свинцового уксуса приливают малыми порциями осторожно по стенке колбы и наблюдают, вызывает ли добавление следующей порции выпадение осадка. Добавление избыточного свинцового уксуса приводит к получению мутных фильтратов. Это связано, с одной стороны, со способностью осадков некоторых нес сахаров (например, белков) растворяться в избытке свинцового уксуса и, с другой — с поглощением фильтратом из воздуха CO_2 и образованием осадка PbCO_3 .

На точность поляриметрического определения содержания сахара в продуктах сахарного производства оказывает влияние и реакция среды осветляемого раствора. При осветлении продук-

тов, имеющих щелочную реакцию, например сок II сатурации, сульфитированный, меласса, получают более низкие значения величины оптического вращения. Поэтому перед осветлением таких продуктов свинцовым уксусом их нейтрализуют с помощью разбавленной в соотношении 1 : 1 уксусной кислоты.

При применении свинцового уксуса в виде раствора определенное его количество добавляют к растворенной навеске в мерной колбе и затем объем доводят до метки. Образовавшийся при осветлении осадок занимает определенный объем. Вследствие этого объем жидкости в мерной колбе, например наполненной до метки 100 см³, будет меньше на объем, занимаемый осадком. Концентрация сахара в растворе за счет этого будет выше, чем в случае, если бы это же количество сахарозы находилось в объеме 100 см³. Считается, что ошибка за счет объема осадка, образуемого 1 см³ свинцового уксуса при осветлении раствора в колбе вместимостью 100 см³, составляет +0,1°S.

Осветлитель в виде порошка добавляют в колбу лишь после доведения объема анализируемого раствора до метки. В этом случае ошибка за счет выпадающего осадка будет меньше, так как она обусловлена только гидрофильностью образовавшегося осадка, т. е. его способностью связывать воду.

Недостатками сухого осветлителя являются его медленное растворение в осветляемом растворе и трудность получения однородной по составу смеси. Поэтому он не получил широкого распространения в сахарном производстве.

Реактив Герлеса имеет более высокую осветляющую способность, чем свинцовый уксус. Реактив Герлеса состоит из двух растворов: раствора I (340 г нитрата свинца в 1000 см³) и раствора II (32 г гидроксида натрия в 1000 см³), которые хранят отдельно и добавляют в колбу с осветляемым раствором. При смешивании обоих растворов образуется осадок основного нитрата свинца, который является хорошим адсорбентом.

Растворы I и II реактива Герлеса следует добавлять в такой последовательности. Вначале к осветляемому раствору добавляют определенный объем раствора I, смесь перемешивают, а затем при постоянном перемешивании добавляют такой же объем раствора II (растворы желательно добавлять с помощью бюреток). После добавления реактива Герлеса объем колбы доводят до метки и смесь выдерживают в течение 15—20 мин, а затем фильтруют. Первые порции фильтрата при этом отбрасывают.

Количество добавляемого реактива Герлеса, т. е. равные объемы растворов I и II, зависит от осветляемого раствора и обычно указывается в соответствующей инструкции.

Высокая осветляющая способность реактива Герлеса обусловлена, с одной стороны, тем, что осаждение несахаров происходит под действием значительного избытка ионов Pb²⁺ в растворе, и, с другой — за счет образования осадка основного нитрата свин-

ца непосредственно в осветляемом растворе, который в момент образования обладает более высокой адсорбционной способностью.

Реактив Герлеса можно применять для осветления продуктов сахарного производства, имеющих слабокислую, нейтральную или слабощелочную реакцию. При осветлении щелочных продуктов ($\text{pH} \geq 9$) их нужно предварительно нейтрализовать разбавленной уксусной кислотой на индикатор фенолфталеин.

Смесь равных объемов растворов I и II реактива Герлеса не должна повышать величину pH пробы. Это можно проверить путем анализа пробы с дистиллированной водой.

Нейтральный раствор ацетата свинца используется только для осветления растворов, служащих для определения содержания в них редуцирующих веществ. Этот осветлитель в отличие от свинцового уксуса и реактива Герлеса не осаждает глюкозу и фруктозу. Он хорошо осаждает все оптически активные органические кислоты, но плохо осаждает белки. Его осветляющее действие значительно ниже свинцового уксуса и реактива Герлеса. Эффективность его действия зависит от среды осветляемого раствора: в нейтральной и щелочной средах она выше, в кислой — ниже.

* *
*

При осветлении темноокрашенных продуктов сахарного производства (в частности, меласс) указанными реагентами не всегда удается получить хорошо обесцвеченные растворы. Это затрудняет их анализ поляриметрическим методом. Нарастание окраски растворов при их инверсии также мешает анализу инвертированного раствора поляриметрическим методом. В этих случаях для обесцвечивания раствора рекомендуется добавить небольшое количество активного угля (раствор после обесцвечивания углем должен быть желтого цвета). Если раствор полностью обесцветить, то это может привести к искажению величины оптического вращения, так как уголь адсорбирует наряду с красящими веществами частично сахарозу и оптически активные несакара.

Применение осветлителей в избыточном количестве обычно приводит к получению мутных фильтратов. Для осветления таких фильтратов перед поляриметрическим анализом к ним рекомендуют добавить несколько капель уксусной кислоты, которая растворяет находящиеся в фильтрате осадки. Однако использовать этот способ можно лишь в отдельных случаях, так как при добавлении уксусной кислоты происходит разбавление раствора, которое трудно учесть. Серьезным недостатком осветлителей на основе свинца является их токсичность. В этой связи поиск

новых, нетоксичных осветлителей является весьма актуальной задачей для защиты окружающей среды.

Кроме рассмотренных выше, известны и другие осветлители, такие, как фосфорно-вольфрамовая кислота, молибдат аммония или натрия, реактив Карреса и гидроксид алюминия. Однако эффективность их значительно ниже, чем осветлителей на основе свинца.

Фосфорно-вольфрамовая кислота применяется в виде 5%-ного раствора в количестве 5—10 см³ на 100 см³ осветляемого раствора исключительно для осветления кислых растворов (например, гидролизатов крахмала), хорошо удаляет белки и продукты гидролиза.

Реактив Карреса состоит из 30%-ного раствора сульфата цинка и 15%-ного раствора ферроцианида калия, которые в равных объемах добавляются к осветляемому раствору. Осветляющее действие этого реактива связано с образованием осадка $Zn_2Fe(CN)_6$ непосредственно в осветляемом растворе.

Реактив Карреса обладает высокой осветляющей способностью, поэтому его растворы добавляют в небольшом количестве (примерно по 0,5 см³). Вначале добавляют раствор сульфата цинка, а затем такой же объем ферроцианида калия. Этот реактив хорошо удаляет из растворов белки и коллоиды. Эффективность его действия сильно зависит от pH среды: в кислой среде она значительно выше, чем в нейтральной и щелочной.

Гидроксид алюминия применяется в виде взвеси, получаемой при смешивании сульфата алюминия и оксида кальция, для осветления отжатого сока из жома на автоматической линии Ш1-ПАЖ. Гидроксид алюминия обладает слабым осветляющим действием, поэтому им можно осветлять неокрашенные мутные растворы (например, отжатый сок жома или растворы продуктов с чистотой более 98%), когда требуется лишь удаление мути, а не осаждение нес сахаров и обесцвечивание.

Методы поляриметрического определения

Поляриметрическое определение содержания сахарозы в продуктах сахарного производства можно проводить следующими методами: объемным, массовым, методом инверсионной поляриметрии.

Объемный метод. Сущность метода заключается в том, что в мерную колбу с двумя метками (100/110 или 50/55 см³) наливают до первой метки исследуемый раствор, затем добавляют необходимое количество осветлителя и доводят объем раствора в колбе дистиллированной водой до второй метки. Содержимое колбы перемешивают, фильтруют через бумажный фильтр и фильтрат поляризуют. Содержание сахара в анализируемом продукте находят, исходя из следующих рассуждений.

Допустим, что анализируется диффузионный сок с содержанием сухих веществ 16%. При этом величина оптического вращения P раствора, полученного путем осветления пробы диффузионного сока в колбе вместимостью 100/110 см³ и анализированного в поляриметре с применением кюветы длиной 200 мм, оказалась равной 54,1°S. Так как плотность d диффузионного сока с содержанием сухих веществ 16% равна 1,0624 г/см³, то масса взятых для анализа 100 см³ сока будет равна 106,24 г, т. е. для анализа взята навеска, в 4,085 раза (106,24 : 26) превышающая нормальную, и соответственно получен отсчет в поляриметре, во столько же раз больше. Поскольку навеска растворена в объеме 110 см³, а не в 100 см³, то величину отсчета в поляриметре необходимо увеличить в 1,1 раза. Исходя из этого, содержание сахара в диффузионном соке

$$CX = \frac{54,1 \cdot 1,1}{4,085} = \frac{54,1 \cdot 26 \cdot 1,1}{106,24} = 14,56\%.$$

Отсюда общая формула для расчета содержания сахара объемным поляриметрическим методом имеет вид

$$CX = \frac{P \cdot 26 \cdot 1,1}{100 d} \quad (8)$$

Специальные таблицы Востокова и Лепешкина позволяют без вычислений установить содержание сахара и величину чистоты исследуемого раствора.

Объемный метод менее точен, чем массовый. Это обусловлено тем, что точность определений, выполняемых с помощью мерной колбы, ниже выполняемых с помощью технических или аналитических весов. Поэтому в настоящее время в контроле сахарного производства применяется главным образом массовый метод.

Массовый метод. При определении массовой доли сахара в продуктах этим методом берут нормальную навеску 26 г (одну или две), переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, осветляют раствором свинцового уксуса и доводят водой до метки. Массовую долю сахара в этом случае рассчитывают, исходя из того, что величина показания поляриметра соответствует содержанию сахарозы в продукте, если нормальную навеску (масса 26 г) разбавили в колбе до 100 мл, а поляриметрическая кювета имеет длину 200 мм.

Пусть навеску мелассы массой 6,5 г переводят в мерную колбу вместимостью 50 см³, осветляют и раствор разбавляют, доводя в колбе до метки. Фильтрат поляриметрируют в кювете длиной 400 мм. Показание поляриметра равно 44°S. Необходимо вычислить массовое содержание сахарозы в мелассе.

Так как масса навески мелассы 6,5 г, то 44 следует умножить вначале на 4, чтобы получить величину, соответствующую нормальной навеске, равной 26 г. В связи с тем что растворение навески мелассы проведено в кол-

бе вместимостью не 100 см³, а 50 см³, полученное произведение следует разделить на 2. Поскольку была применена кювета длиной 400 мм, а не 200 мм, полученный выше результат следует еще разделить на 2. Отсюда $CX=44\%$.

Соки (диффузионный, II сатурации, сульфитированный), клеровки, сиропы, сахар-сырец и сахар-песок анализируют непосредственно взятием навески их (без разбавления) с последующим выполнением остальных операций.

Густые продукты (утфель, отеки и т. д.) содержат кристаллы сахара, поэтому для получения однородной пробы их вначале разбавляют и для поляриметрического анализа берут разбавленный раствор. Последний также служит для определения сухих веществ. Известны два метода разбавления: метод нормального разбавления (26 г на 100 см³) и метод разбавления по массе в отношении 1 : 1. Второй метод позволяет с большей точностью определить чистоту продукта, так как ошибка рефрактометрического определения сухих веществ в этом случае примерно в два раза меньше, чем при разбавлении 1 : 4. Поэтому он и применяется для контроля в сахарном производстве.

Разбавление густых продуктов водой в соотношении 1 : 1 производят в специальных сосудах, обеспечивающих полное растворение продукта и получение однородного раствора.

Сосуд для разбавления продуктов в соотношении 1 : 1 (рис. 13) состоит из двух равных по массе цилиндрических сосудов: наружного и внутреннего. При этом дно внутреннего сосуда одновременно является крышкой наружного. Для уплотнения крышка имеет резиновую прокладку. При помощи скобы с винтом крышка плотно прижимается к наружному сосуду.

При проведении разбавления на чашки технических весов помещают оба сосуда. Если их масса разная, то их уравнивают. Затем во внутренний сосуд помещают примерно 50 г анализируемого продукта, а в наружный добавляют воду до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие. После этого в наружный сосуд помещают грузик для перемешивания и осторожно опускают внутренний сосуд. Завинчивают крышку и герметически закрытый сосуд помещают на водяную баню температурой 80 °С. Прибор периодически

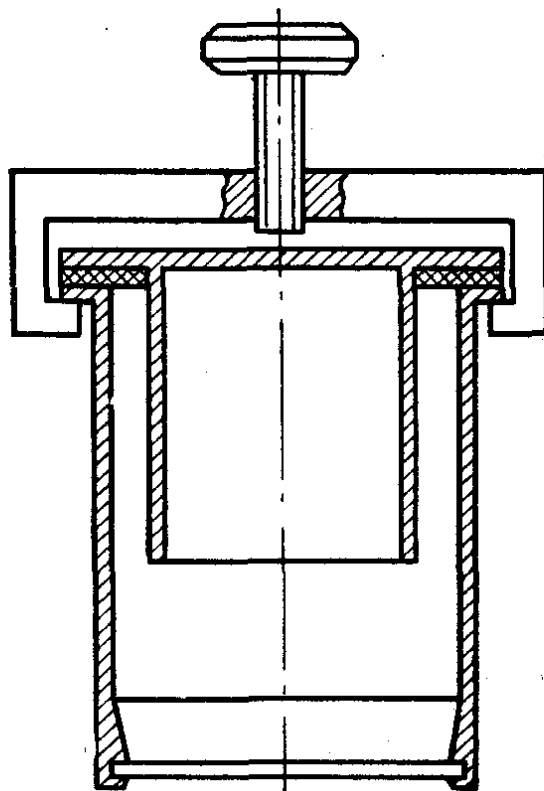


Рис. 13. Сосуд для разбавления продуктов

встряхивают до полного растворения и равномерного перемешивания содержимого. После полного растворения продукта сосуд охлаждают в воде до 20°C. Крышку следует открывать лишь после охлаждения раствора, так как в противном случае часть воды может испариться, а это приведет к ошибке как при определении содержания сахара, так и сухих веществ.

Для определения содержания сахара в продукте двойную нормальную навеску (52) раствора (1:1) переводят в колбу вместимостью 100 см³, добавляют 2—10 мл свинцового уксуса (в зависимости от анализируемого продукта), доводят объем водой до метки при температуре 20°C, перемешивают, фильтруют и поляризуют в кювете длиной 200 мм. Показание поляриметра соответствует содержанию сахара в процентах к массе анализируемого продукта.

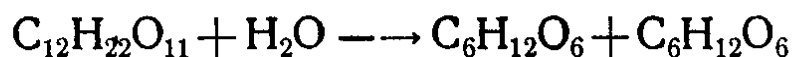
При определении содержания сахара объемным методом (методом КТИППа) 50 см³ раствора (1:1) переводят в колбу вместимостью 100 см³, добавляют 2—7 мл свинцового уксуса, доводят объем дистиллированной водой до метки при 20°C, перемешивают, фильтруют и поляризуют в кювете длиной 200 мм. Содержание сахара находят по таблицам Н. А. Архиповича или по формуле

$$CX = 1,04P/d, \quad (9)$$

где P — показание сахариметра; d — плотность раствора, г/см³.

Рекомендации по определению содержания сахара в сырье и продуктах сахарного производства поляризметрическим методом будут рассмотрены в части II.

Метод инверсионной поляриметрии. Метод основан на определении показаний поляриметра при анализе раствора до и после инверсии содержащейся в нем сахарозы и на предположении, что оптически активные сахара в процессе инверсии не изменяются. При расчете содержания сахарозы в продукте этим методом исходят из уравнения инверсии сахарозы и величин удельного вращения сахаров:



$$\text{Молекулярная масса} \quad 342,3 + 18,02 \longrightarrow 180,155 + 180,155$$

$$[\alpha]_D^{20} = 66,5^\circ \longrightarrow 52,3 - 92,1$$

$$\begin{array}{l} \text{Количество раствора, по-} \\ \text{лучающегося при инвер-} \\ \text{сии 26 г сахарозы} \end{array} \quad 26 + 1,36 \longrightarrow 13,68 + 13,68$$

Величина вращения плоскости поляризации смеси, полученной после инверсии 26 г сахарозы при поляризметровании в кювете длиной 200 мм, будет равна алгебраической сумме величин вращений глюкозы и фруктозы, исходя из «нормальной» на-

вески для глюкозы, равной 33,05 г, и фруктозы, равной 18,6 г. Величина вращения смеси в градусах Международной сахарной шкалы будет равна

$$-\frac{13,68 \cdot 100}{18,6} + \frac{13,68 \cdot 100}{33,05} = -73,35 + 41,35 = -32^\circ \text{S}.$$

Разница между величинами оптического вращения раствора (26 г сахарозы в 100 см³) и после его инверсии равна алгебраической сумме $100 - (-32) = 132$. Эта величина называется константой Клерже и, по данным разных авторов, колеблется от 131,2 до 134,5. Разные значения этой константы в определенной степени связаны с некоторыми различиями в условиях проведения анализа. В СССР и ряде других стран (ЧССР, ПНР) принята константа, равная 133,5.

На основании этой величины, зная показания поляриметра до инверсии (P) и после нее ($P_{\text{инв}}$), можно найти процентное содержание сахара (CX) в анализируемом продукте (26 г в 100 см³, кювете длиной 200 мм) из соотношения

$$CX = 100 (P + P_{\text{инв}}) / 133,5. \quad (10)$$

Поскольку величина вращения плоскости поляризованного света для инвертного сахара сильно зависит от температуры, то с учетом коррекции на температуру, при которой проводится поляриметрирование раствора, по уравнению Клерже

$$CX = \frac{100 (P + P_{\text{инв}})}{143,5 - 0,5 t}. \quad (11)$$

Уравнение (11) используется для определения содержания сахара в мелассе методом инверсионной поляриметрии при освещении анализируемого раствора реактивом Герлеса и проведении инверсии по методике Клерже.

При анализе две нормальные навески (52 г) мелассы переводят в колбу вместимостью 200 см³. Если меласса имеет щелочную реакцию, то раствор нейтрализуют уксусной кислотой на фенолфталеин. Затем прибавляют 40 см³ раствора I реактива Герлеса [340 г Pb(NO₃) в 1 л], тщательно перемешивают круговыми движениями и добавляют 40 мл раствора II реактива Герлеса (32 г NaOH в 1 л). Смесь выдерживают в течение 30 мин, доводят до метки, перемешивают и фильтруют. По 50 см³ фильтрата отбирают предварительно откалиброванной пипеткой и помещают в две колбы вместимостью 100 см³. В одной из них готовят раствор для определения величины оптического вращения до инверсии, а во второй — после инверсии. Таким образом, анализ проводят с одинаковым количеством сахарозы, что исключает возможные дополнительные ошибки, связанные с влиянием концентрации сахарозы.

В первой колбе объем доводят до метки и приготовленный

раствор поляризуют в кювете длиной 200 мм. Отсчет в поляриметре умножают на 2 и получают величину P до инверсии. (Величина P дает содержание сахара в мелассе с учетом несахаров.) Во вторую колбу добавляют 30 см³ разбавленной соляной кислоты (17 см³ концентрированной кислоты плотностью 1,19 г/см³ в 100 см³ раствора), смесь перемешивают. В колбу вставляют термометр и затем ее помещают на водяную баню, предварительно нагретую до 71°C. В течение примерно 3 мин температуру жидкости в колбе доводят до 67°C. С этого момента выдерживают температуру 67—69°C точно в течение 5 мин¹. Затем колбу быстро охлаждают под краном до 20°C, доводят ее объем до 100 см³, споласкивая термометр. Раствор поляризуют в кювете длиной 200 мм с термометром. Показания поляриметра удваивают, получая значение $P_{инв}$ (со знаком «минус», так как вращение левое). Результаты подставляют в уравнение (11). При этом $P + P_{инв}$ берется как сумма двух чисел без учета знака «минус» при $P_{инв}$, поскольку $P - (-P_{инв}) = P + P_{инв}$.

Вычисленное по уравнению (11) содержание сахарозы $SX_{инв}$ может быть больше, меньше или равно содержанию $SX(P)$, определенному в пробе обычным поляриметрическим методом, т. е. возможны три случая:

- 1) $SX_{инв} = P$, несахара не влияют на поляриметрическое определение содержания сахарозы;
- 2) $SX_{инв} < P$, в исследуемом продукте содержатся левовращающие вещества, главным образом инвертный сахар;
- 3) $SX_{инв} > P$, в исследуемом продукте содержатся правовращающие вещества, главным образом раффиноза.

Метод инверсионной поляриметрии с использованием для инверсии сахарозы кислоты имеет ряд серьезных недостатков. Так, величина константы Клерже зависит от условий анализа. Кроме того, изменение среды раствора при проведении инверсии изменяет величину вращения плоскости поляризации ряда несахаров (например, аспарагин, аспарагиновая и глутаминовая кислоты). Более точным является метод инверсионной поляриметрии с применением для инверсии сахарозы фермента инвертазы. При его действии инвертный сахар, леван, аминокислоты не меняют своей вращательной способности, но происходит частичное расщепление раффинозы и кестозы. Точность этого в значительной степени зависит от чистоты применяемых ферментов.

§ 3. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ САХАРОЗЫ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Для определения малых количеств сахарозы — менее 0,1% (например, при контроле содержания сахара в сточных и отхо-

¹ Условия инверсии должны строго соблюдаться, в противном случае снижается точность определения.

дящих водах) в сахарном производстве используют визуальный колориметрический метод с помощью стандартных карт.

Определение малых количеств сахарозы в воде можно проводить, используя в качестве реагента раствор камфоры в серной кислоте или раствор молибдата аммония в серной кислоте.

Метод определения с камфорой состоит в том, что продукты, получающиеся в результате разложения сахарозы под действием серной кислоты, взаимодействуя с ней, образуют соединения красного цвета. По интенсивности окраски судят о количестве сахарозы в анализируемой пробе.

Для определения содержания сахарозы этим методом в пробирку помещают 2 см³ исследуемой пробы и 4 см³ свежеприготовленного раствора камфоры в серной кислоте. Смесь перемешивают стеклянной палочкой или встряхиванием в течение 30 с, затем пробирку охлаждают холодной проточной водой до 20°C. После охлаждения отмеривают цилиндром 2 см³ смеси, выливают в кювету размером 20×40 мм и сравнивают со шкалой эталонов.

При применении в качестве реагента молибдата аммония в серной кислоте при наличии в растворе сахарозы происходит окрашивание раствора в синий цвет вследствие образования молибденовой сини. Последняя образуется в результате восстановления Mo (VI) в Mo (IV) соединениями, получающимися в процессе разложения сахарозы под действием серной кислоты.

Молибденовая синь образуется под действием как органических, так и неорганических веществ. Поскольку в аммиачной воде наряду с сахарозой присутствуют и восстанавливающие вещества, этот метод непригоден для ее анализа.

При определении в химический стакан из термостойкого стекла вместимостью 100 см³ переводят 1 см³ исследуемой пробы, добавляют 9 см³ дистиллированной воды и 1 см³ молибденового реактива. После перемешивания содержимого стаканчик ставят на включенную электроплитку, нагревают до кипения и кипятят 2 мин. Затем окрашенный раствор охлаждают до 20°C, переводят его в цилиндр вместимостью 10 см³ и доводят объем жидкости до 10 см³ дистиллированной водой. Цилиндром отмеривают 2 см³ окрашенного раствора, выливают его в кювету размером 20×40 мм и сравнивают со шкалой эталонов.

§ 4. НОВЕЙШИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ САХАРОЗЫ

В настоящее время Международной комиссией по унифицированным методам анализа в сахарной промышленности (JCUMSA) в качестве официального арбитражного метода принят метод изотопного разбавления. Метод основан на добавлении к анализируемой пробе известного количества ионизированной сахарозы, выделении затем сахарозы в кристаллическом

виде и измерении ее ионизирующей способности, на основании которой рассчитывается содержание сахарозы. Существенным недостатком метода (различных его модификаций) является большая продолжительность. Поэтому он используется для проверки точности поляриметрических методов.

Во ВНИИСПе А. Я. Загорулько и А. А. Пономаренко разработан массовый метод определения содержания сахарозы в свекле и продуктах сахарного производства, основанный на осаждении сахарозы из раствора в виде сахарата бария. Последний отделяют фильтрованием, а затем разлагают диоксидом углерода. Карбонат бария отфильтровывают, а фильтрат очищают при помощи ионообменных смол. Очищенный раствор сахарозы выпаривают. Сухой остаток (сахарозу) высушивают, взвешивают и затем рассчитывают содержание сахарозы в продукте. Метод рекомендован в качестве эталонного (контрольного). Данный метод, как и метод изотопного разбавления, требует известного навыка и точности в аналитической работе, занимает много времени.

В последнее время для количественного определения содержания сахарозы и других сахаров в продуктах сахарного производства все большее применение находят методы газо-жидкостной хроматографии. Последние позволяют определить в продуктах истинное содержание сахарозы в присутствии инвертного сахара, раффинозы и других сахаров. Исследования показали, что методы газо-жидкостной хроматографии по точности не уступают методу изотопного разбавления, но для проведения анализа требуют гораздо меньше времени. Этими методами можно определять в продуктах сахарного производства, кроме сахаров, и другие соединения: органические кислоты, аминокислоты, играющие важную роль в технологических процессах сахарного производства.

Глава 2

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУХИХ ВЕЩЕСТВ

В сахарной свекле и продуктах ее переработки наряду с сахарозой содержатся несахара¹, которые влияют на технологические процессы, выход и качество готовой продукции. Содержание сухих веществ (количество сахарозы плюс несахаров) в продуктах является важным показателем, характеризующим количество сухих веществ в продукте в массовых долях.

На основании определения содержания сахарозы и сухих веществ в продукте находят величину его чистоты.

¹ В сахарном производстве все соединения, кроме сахарозы, принято считать несахарами.

Определение содержания сухих веществ в продуктах (диффузионный сок, сироп, утфели, оттеки, меласса) необходимо для текущего контроля технологических процессов (экстракции, выпаривания, кристаллизации). Зная содержание сухих веществ в продукте, можно легко найти в нем содержание влаги ($100 - СВ$) или его влажность W . Величина влажности конечной продукции сахарного производства (сахар-песок, сахар-рафинад, сушеный жом) является одним из важнейших показателей ее качества.

Методы определения содержания сухих веществ в продуктах можно разделить на две группы:

основанные на непосредственном определении количества влаги высушиванием продукта или на взаимодействии воды с химическими реагентами;

основанные на определении физических свойств (коэффициента преломления, плотности, диэлектрической постоянной и т. д.). К ним относятся денсиметрический, рефрактометрический и другие методы.

Первая группа методов позволяет определить количество влаги (соответственно сухих веществ) в продукте с высокой точностью, т. е. действительное, истинное количество сухих веществ. Поэтому сухие вещества, определенные этими методами, называются истинными.

Точность определения содержания сухих веществ в продуктах с помощью методов второй группы ниже. Это связано с тем, что в этом случае определение влаги производится косвенным путем (по показателю, изменяющемуся с изменением концентрации сухих веществ). Сухие вещества, определенные косвенными методами, называются видимыми.

Расхождение между истинными и видимыми сухими веществами обусловлено в основном двумя причинами. Одна из них связана с явлениями контракции (уплотнение) и дилатации (расширение), наблюдающимися при различных концентрациях вещества в растворе и оказывающими влияние на величину плотности.

Вторая причина заключается в различии величин плотности или коэффициента преломления несахаров и сахарозы. При этом несахара, как правило, влияют на величину плотности и коэффициента преломления сильнее, чем сахароза. Поэтому видимое содержание сахарозы всегда больше истинного. Причем разница между видимыми и истинными сухими веществами будет тем больше, чем выше в продукте содержание несахаров, т. е. чем ниже его чистота.

В некоторых случаях (главным образом при анализе продуктов с малым содержанием воды) разница между видимыми сухими веществами и истинными весьма значительна и ею нельзя пренебречь при технoхимических расчетах.

§ 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТИННЫХ СУХИХ ВЕЩЕСТВ

Определение истинных сухих веществ можно проводить при помощи методов высушивания и химических. Наиболее точными методами для определения влажности считают сушку до постоянной массы при температуре 100—105°C и химический йод-пиридин-сульфитный метод (метод К. Фишера).

Методы высушивания

Определение влаги высушиванием можно проводить двумя методами: высушиванием до постоянной массы и экспресс-методом.

Анализ продуктов высушиванием на сахарных заводах выполняют в круглом сушильном электрическом шкафу 2В-151 или вакуумном сушильном электрошкафу СНВС. Сушка в условиях вакуума, как известно, позволяет значительно снизить температуру и ускорить процесс удаления влаги.

Высушивание до постоянной массы. В этом методе высушивание ведут при температуре 100—105°C в течение 3—5 ч. При этом в сушильном шкафу навеску высушивают при температуре 100—105°C, а в вакуум-сушильном — при температуре 100°C (разрежение около 90 кПа). При определении навеску анализируемого продукта массой 3—10 г берут на аналитических весах в предварительно высушенные, охлажденные в эксикаторе и взвешенные бюксы. Желательно применять бюксы высотой не более 30 мм, чтобы слой вещества в них не превышал 1 см. Взвешивание проводят в закрытых бюксах. После взвешивания бюкс открывают и вместе с крышкой помещают в сушильный или вакуум-сушильный шкаф. Высушивание в обоих случаях начинают при 50°C и, постепенно повышая температуру, примерно через 30 мин достигают температуры 100—105°C.

При высушивании в сушильном шкафу первое взвешивание проводят через 3 ч, а в вакуум-сушильном — через 1,5 ч. Для этого бюкс вынимают, закрывают крышкой и помещают в эксикатор с прокаленным хлоритом кальция. После охлаждения бюкс взвешивают на аналитических весах и вновь ставят в сушильный шкаф. Последующие высушивания проводят через 30 мин. Высушивание и взвешивание повторяют до тех пор, пока разница в двух последовательных взвешиваниях не достигнет 0,001 г. Эта величина при высушивании продуктов сахарного производства вполне достаточна для получения надежных результатов анализа требуемой точности. Добиваться величины, равной 0,0001 г, как это делается в гравиметрическом анализе аналитической химии, в данном случае нет необходимости, да и для сахаросодержащих продуктов это невозможно, поскольку это привело бы к значительному увеличению продолжительности

процесса сушки и, следовательно, к дополнительным потерям сахарозы в результате ее разложения.

Содержание сухих веществ (в массовых долях)

$$CB = \frac{100(m_2 - m)}{m_1 - m}, \quad (12)$$

где m_1 — масса бюкса с навеской анализируемого продукта, г; m_2 — масса бюкса с навеской продукта после высушивания, г; m — масса бюкса, г.

Сыпучие продукты (сахар-песок, желтый сахар, мезга свеклы, сырой и сухой жом) обычно высушивают непосредственно. Вязкие и жидкие продукты (соки, сиропы, оттеки, утфели, меласса) обычно высушивают с применением разрыхлителей (например, прокаленного кварцевого песка). Для определения истинных сухих веществ в таких продуктах более удобен способ высушивания при помощи бумажных роликов. Ролики (спираль) сворачивают из полоски фильтровальной бумаги шириной 10—12 мм и длиной 500—600 мм. В предварительно высушенный и взвешенный бюкс диаметром 50—60 мм и высотой 25—30 мм помещают три таких ролика и сушат при тех же параметрах (как и при высушивании роликов вместе с анализируемым продуктом) в течение 2—3 ч. После высушивания бюкс с роликами взвешивают.

Высушенные и взвешенные ролики вынимают и помещают на лист бумаги, а в бюксе отвешивают на аналитических весах 2—3 г анализируемого продукта. Взятые навески густых продуктов (сироп, оттеки, меласса, утфели) в бюксе разбавляют примерно таким же количеством воды (без точного взвешивания) для того, чтобы раствор лучше и равномернее впитывался роликами. Для лучшего смешивания навески с добавленной водой бюкс нагревают на водяной бане. Ролики опускают в полученный раствор, который они должны впитать в себя полностью. Бюксы с роликами помещают в сушильный шкаф и ведут высушивание до постоянной массы. Первое взвешивание обычно проводят через 4 ч высушивания, а последующие — через каждый час.

Вследствие сложного химического состава мелассы при высушивании ее практически невозможно добиться действительного постоянства массы. Поэтому для мелассы (и других продуктов) масса считается уже постоянной, если разница после дополнительного высушивания не превышает 0,001 г.

Экспресс-метод. Применение инфракрасных лучей способствует значительному сокращению продолжительности высушивания, так как тепловые лучи, проникая в толщу продукта, ускоряют удаление влаги. При определении сухих веществ экспресс-методом высушивание проводят в приборе ВЧМ. Прибор ВЧМ (модернизированный прибор К. Н. Чижовой) состоит из двух чугунных плит, обогреваемых с помощью плоских электрических

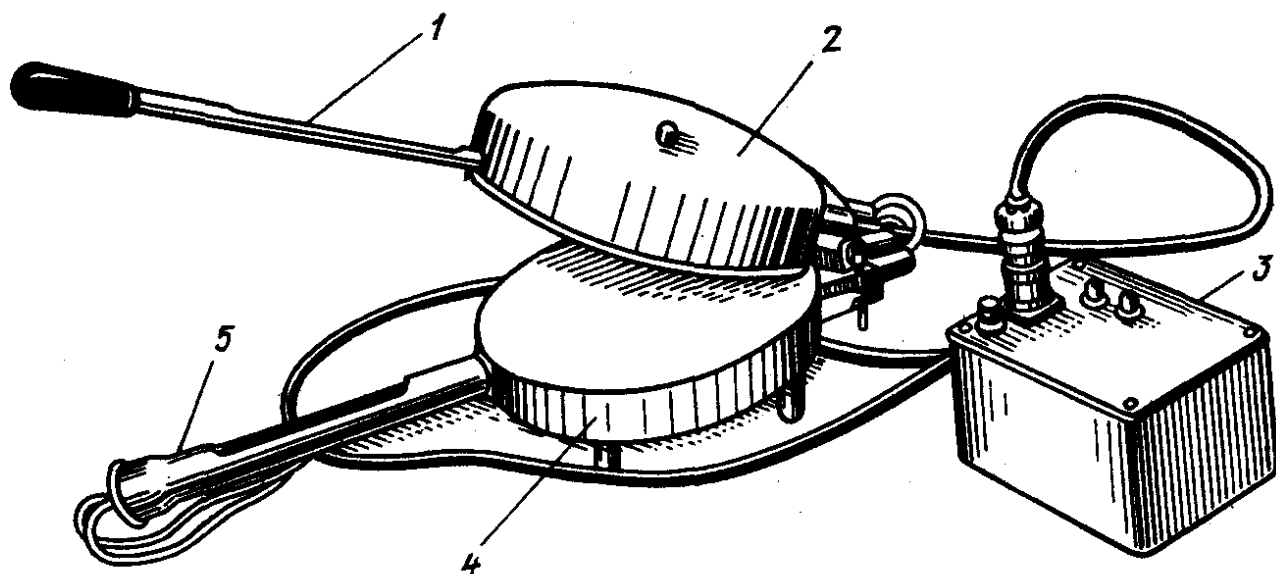


Рис. 14. Прибор ВЧМ для определения содержания сухих веществ экспресс-методом:

1 — рукоятка; 2 — верхняя плита; 3 — блок управления; 4 — нижняя плита; 5 — электроконтактный термометр

элементов (рис. 14). Каждая плита снабжена термометром в металлической гильзе с прорезью в стенке для шкалы.

Высушиваемый материал помещают между плитами, соединенными шарнирно. Прибор снабжен блоком управления для включения и выключения электронагревателей, который автоматически поддерживает заданную температуру плит прибора.

Навеску высушивают в пакетах из непроклеенной (фильтровальной) бумаги (145×145 мм). Нарезанные листки бумаги перегибают по диагонали, в полученном треугольнике катеты загибают на 10 мм. Пустые пакеты предварительно высушивают при температуре 150°C (одновременно до 6 шт., по 3 пары). После высушивания пакеты охлаждают, сразу взвешивают на технических весах с точностью до 0,01 г и хранят в эксикаторе. В подготовленный таким образом пакет помещают навеску исследуемого материала массой 3—5 г, точность взвешивания $\pm 0,01$ г. Взвешивать пакет с материалом следует по возможности быстро во избежание увлажнения бумаги пакета за счет влаги воздуха и получения вследствие этого завышенного результата.

Перед высушиванием прибор разогревают до температуры $140\text{—}145^{\circ}\text{C}$, ставя переключатель в положение «Сильный нагрев», а затем на слабый, доводя температуру до рабочей. На это требуется примерно 30 мин. В прибор помещают два пакета с навесками (для параллельных определений) и высушивают в течение рекомендуемого времени (10—20 мин). После окончания высушивания пакет с навеской охлаждают в эксикаторе в течение 1—3 мин и взвешивают с точностью до $\pm 0,01$ г. Расчет ведут по формуле (12).

В сахарном производстве экспресс-метод используют для определения содержания сухих веществ в сыром и сухом жоме.

Рекомендуемая навеска влажного или сухого жома должна быть 3 г. Высушивание проводят при 140—145°C. Сухой жом сушат 20 мин, прессованный, содержащий до 10% сухих веществ, — 10 мин, содержащий свыше 10% сухих веществ, — 15 мин.

Химические методы

Эти методы основаны на взаимодействии воды с химическими реагентами. Среди них наиболее распространены ацетиленовый (карбидный) и метод К. Фишера.

Ацетиленовый метод. Данный метод основан на определении объема газообразного ацетилена, выделяющегося при взаимодействии карбида кальция с водой. Объем выделившегося ацетилена, приведенный к нормальным условиям, принимается пропорциональным количеству воды, содержащейся в исследуемой пробе.

Для определения влаги ацетиленовым методом используют прибор (влажномер) Бонвеча (рис. 15). Прибор состоит из бюретки 1 и сосуда 2 с подкрашенной водой, соединенных между собой резиновой трубкой и укрепленных на одном штативе. Верхний конец бюретки соединен со склянкой 5, плотно закрываемой пробкой 4, на которой укреплена ложечка 6. Пространство банки и верхней части бюретки может сообщаться с атмосферой при помощи краника 3.

При определении навеску анализируемого продукта помещают в склянку 5. Ложечку 6 наполняют тонкоизмельченным карбидом кальция, уровень жидкости в бюретке 1 устанавливают с помощью сосуда 2, перемещающегося в вырезе штатива, на нулевое деление. После этого склянку плотно закрывают пробкой 4, перекрывают краник 3 и, встряхивая склянку, перемешивают навеску продукта с карбидом кальция.

Давление в верхней части бюретки за счет выделения ацетилена будет повышаться, а уровень жидкости в ней — уменьшаться. Опуская сосуд 2, выравнивают уровни, поддержи-



Рис. 15. Влажомер Бонвеча:

1 — бюретка; 2 — сосуд; 3 — краник; 4 — пробка; 5 — склянка; 6 — ложечка

вая тем самым в бюретке атмосферное давление. При прекращении выделения ацетилена уровень воды перестает изменяться. После этого уровни в сосуде и бюретке устанавливают на одной высоте и делают отсчет по шкале. Шкала в приборе Бонвеча отградуирована так, что при навеске 10 г каждое крупное деление соответствует 0,1% влаги, а малое — 0,01%.

Ацетиленовый метод обладает невысокой точностью, так как реакция взаимодействия воды с карбидом кальция при принятых условиях анализа не протекает строго стехиометрически. Поэтому он применяется только для ориентировочного определения содержания влаги в рафинадной кашке, сыром и сухом рафинаде.

Метод К. Фишера: Метод обладает высокой точностью и обычно применяется для определения воды в продуктах с низким ее содержанием (кристаллический сахар, сахарная пудра). Метод основан на реакции взаимодействия йода, диоксида серы и пиридина в метаноле с водой.

В процессе реакций пиридин превращается в метилсульфоновое производное, йод восстанавливается до йодид-ионов, диоксид серы окисляется до сульфоновой группировки. Вода в этих реакциях служит лишь источником ионов кислорода и водорода, необходимых для образования метилсульфоновой группировки и йодоводородной кислоты.

Для проведения анализа точную навеску вещества, содержащую 0,03—0,05 г влаги, растворяют в 5 см³ метанола или ледяной уксусной кислоты. Если вещество нерастворимо, то готовят его взвесь в растворителе. Полученный раствор или взвесь титруют реактивом К. Фишера до перехода желтой окраски раствора в красновато-коричневую. Конец титрования можно определить потенциометрически при помощи специальной установки. Метод обладает хорошей воспроизводимостью. В отличие от методов высушивания он позволяет определять воду, содержащуюся внутри кристаллов в виде окклюзии.

Существенными недостатками метода являются особая тщательность приготовления используемых для анализа реактивов и их ядовитость. Данный метод в сахарном производстве применяется главным образом для исследовательских целей при анализе продуктов с малым содержанием влаги.

§ 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИДИМЫХ СУХИХ ВЕЩЕСТВ

Определение видимых сухих веществ проводится на основании измерения определенных показателей, например плотности, коэффициента преломления и т. д. Поэтому методы определения этих показателей просты, удобны и широко применяются в сахарном производстве.

Методы, основанные на определении плотности

Для каждого вещества и его растворов определенной концентрации плотность является постоянной величиной, что используется для установления концентрации вещества в растворе. Несмотря на то что для широкого диапазона концентраций зависимость между плотностью раствора и его концентрацией не является строго линейной, применение эмпирических таблиц позволяет по величине плотности достаточно точно определить концентрацию сахарного раствора.

Плотность раствора определяют взвешиванием определенного известного объема его или на основании измерения силы выталкивания погруженного в него тела (закон Архимеда).

Непосредственное точное измерение объема вещества в большинстве случаев невозможно, поэтому на практике определяют массу такого же объема воды и затем вычисляют ее объем.

Определение сухих веществ по плотности иногда называют методом денсиметрии. Наиболее точным способом определения относительной плотности раствора является непосредственное взвешивание известного объема его. Такие измерения обычно проводят с помощью пикнометров и дилатометров, позволяющих определять плотность сахарных растворов с точностью до 10^{-5} г/см³, т. е. 10^{-2} кг/м³.

Определение плотности с помощью пикнометров. Отдельные типы пикнометров приведены на рис. 16. Они выполнены или в виде колбочек с притертой пробкой с капилляром в ней, или обо-

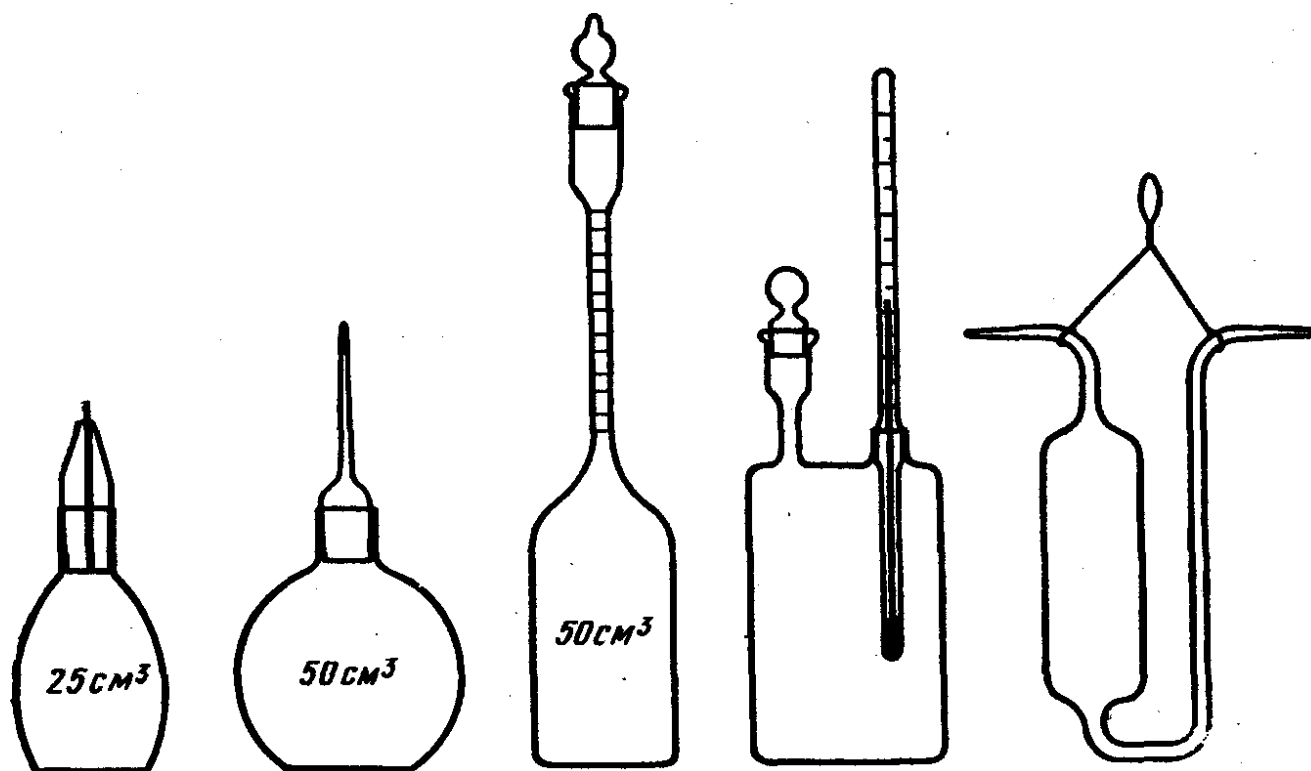


Рис. 16. Типы пикнометров

рудованы кроме такой пробки еще и термометром, или в виде изогнутой пипетки с капиллярами на концах. Такая конструкция пикнометров обеспечивает возможность при данной температуре с высокой точностью (примерно до сотой доли процента) находить объем анализируемого раствора и определять его массу. Точный объем пикнометра устанавливают при помощи дистиллированной воды.

В качестве официальной величины относительной плотности для сахаросодержащих растворов принята величина d_4^{20} , т. е. плотность раствора, определенная при 20°C по отношению к плотности воды при 4°C ¹. Эта величина является наиболее точной, так как рассчитывается исходя из массы, определенной в вакууме, т. е. с учетом коррекции на массу, определенную взвешиванием на воздухе. Поэтому эту величину плотности называют истинной.

Для определения истинной плотности необходимо найти взвешиванием на аналитических весах: массу пустого (сухого и чистого) пикнометра; массу пикнометра, наполненного дистиллированной водой при температуре 20°C точно до метки; массу пикнометра, наполненного исследуемым раствором при той же температуре. При пикнометрических измерениях необходимо соблюдать следующие условия: внутренняя и внешняя его поверхности должны быть чистыми, в исследуемом растворе не должно содержаться пузырьков воздуха; у пикнометров с притертой пробкой с капилляром она должна быть вставлена так, чтобы метка на ней соответствовала метке на горлышке, термостатировать следует при определенной температуре (при обычных анализах $\pm 0,5^\circ\text{C}$), взвешивание проводить на аналитических весах.

Для определения массы пикнометра с дистиллированной водой его наполняют дистиллированной водой и термостатируют на водяной бане температурой $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$ в течение примерно 30 мин. После этого объем доводят до метки, не вынимая пикнометр из водяной бани. Перед взвешиванием пикнометр тщательно вытирают снаружи фильтровальной бумагой и чистой тряпочкой.

Для определения массы пикнометра с исследуемым раствором его несколько раз предварительно промывают этим раствором. Заполнение пикнометра исследуемым раствором, термостатирование, установление уровня раствора по метке и взвешивание производят так же, как и при работе с дистиллированной водой.

На основании данных взвешиваний рассчитывают истинную плотность исследованного раствора.

¹ В метрической системе 1 г был определен как масса 1 мл дистиллированной воды, измеренная в вакууме при температуре 4°C .

Допустим, при температуре 20 °С масса пустого пикнометра составила 20 г, масса пикнометра, наполненного водой, — 119,7170 г, масса пикнометра, наполненного исследуемым сахарным раствором, — 136,2470 г. Исходя из этих данных, найдем массу воды в пикнометре: $119,7170 - 20 = 99,7170$ г; масса исследованного сахарного раствора $136,2470 - 20 = 116,2470$ г. Истинные значения их, т. е. определенные взвешиванием в вакууме, будут несколько больше. Для приведения величины массы, полученной при взвешивании на воздухе, к массе в вакууме можно использовать переводной коэффициент k , величина которого рассчитывается из уравнения Кольрауша:

$$k = 1,20 (1/d_v - 1/8), \quad (13)$$

где d_v — плотность воды, г/см³.

Для дистиллированной воды при температуре 20 °С, исходя из этого уравнения, $k = 1,05$. Умножением массы воды в пикнометре 99,7170 г на переводной коэффициент 1,05 находим поправку на подъемную силу воздуха: $99,7170 \cdot 1,05 = 104,7$ мг = 0,1047 г. С учетом этой поправки масса воды в вакууме будет равна 99,8220 г ($99,7170 + 0,1047$). Плотность воды при температуре 20 °С равна 0,99823 г/см³ (см. приложение 3). Отсюда объем, занимаемый 99,8220 г воды, составит 100 см³ ($99,8220 : 0,99823$). Делением массы сахарного раствора 116,2470 г на занимаемый им объем (100 см³) получим величину плотности 1,162470 г/см³, которая является приближенной, так как рассчитана на основании массы, определенной взвешиванием ее на воздухе, а не в вакууме. Исходя из приближенной величины плотности, по уравнению (13) находим поправочный коэффициент $k = 0,90$. Соответственно коррекция на «подъемную силу» воздуха для исследуемого раствора будет равна 104,6 мг, или 0,1046 ($116,2470 \cdot 0,90$). С учетом этой поправки истинная масса (т. е. масса, определенная взвешиванием в вакууме) сахарного раствора составит 116,3516 г ($116,2470 + 0,1046$). Отсюда истинная плотность исследованного сахарного раствора d_{20} будет равна 1,16351 г/см³ ($116,3516 : 100$).

Значения истинной плотности чистых растворов сахарозы приведены в приложении 1 (значению истинной плотности в нем соответствует содержание сахарозы в растворе, равное 37,6—37,7% массы раствора).

По приложению 1 найдем, что величине 0,100% сухих веществ (37,7—37,6) соответствует разница $1,16375 - 1,16324 = 0,00051$. Методом интерполяции находим величину

$$0,1 \frac{1,16351 - 1,16324}{0,0005} = 0,1 \frac{0,000207}{0,00051} = 0,053\%,$$

которую прибавляем к 37,5%, получая значение 37,553%.

Значения пикнометрических определений обычно округляют до второго знака после запятой, т. е. получим 37,55%.

Пикнометрический метод позволяет определять концентрацию сухих веществ в растворе с точностью до $\pm 0,02\%$.

В практической работе пользуются видимой плотностью, которая рассчитывается значительно проще. Видимую плотность находят как отношение массы раствора при 20 °С к массе воды в том же объеме и при той же температуре. Она рассчитывается на основании тех же данных взвешивания, что и истинная плотность.

Например, исходя из данных приведенного выше примера, масса сахарного раствора в пикнометре 116,2470 г, масса воды в пикнометре 99,7170 г, видимая плотность $d_{20}^{20} = \frac{116,2470}{99,717} = 1,1658$, т. е. в этом случае нет необхо-

димости делать поправки на взвешивание на воздухе. Концентрацию сухих веществ в растворе по величине видимой плотности находят из приложения 2, данные которого получены экспериментальным путем. В нем величине видимой плотности соответствует содержание сахарозы в растворе, равное 37,68%. Разница в содержании сахарозы, определенной по видимой истинной плотности, составляет $37,68 - 37,55 = 0,13\%$. Относительная ошибка определения содержания сухих веществ (сахарозы) по видимой плотности равна $0,3\% \left(\frac{0,13 \cdot 100}{37,55} \right)$.

Для определения плотности растворов применяют также и дилатометры. Дилатометр (рис. 17) представляет собой сосуд 1 из кремния или стекла. Один конец сосуда выполнен в виде изогнутого капилляра 2, а второй закрывается пластинкой 5, нижняя поверхность 6 которой отшлифована. Прибор позволяет определять плотность с точностью до $\pm 10^{-5}$ г/см³. В отличие от пикнометров дилатометры более удобны для определения изменения плотности раствора в зависимости от температуры, так как все определения в этом случае проводятся с одной и той же порцией исследуемого раствора.

При определении плотности при помощи дилатометра вначале устанавливают его объем (пространство от пластинки 5 до конца капилляра 2). Для этого взвешиванием находят массу сухого пустого дилатометра, затем в него заливают (примерно $\frac{1}{4}$ объема) ртуть и взвешивают вместе с ней. После этого прибор заполняют дистиллированной водой и закрывают, прижимая винтом 4 притертую пластинку. Дилатометр снова взвешивают, находят массу воды в нем

и рассчитывают занимаемый ею объем при температуре, при которой будет проводиться определение.

Далее прибор частично погружают в нагретую водяную баню и под капилляр подставляют колбочку 3 с ртутью, массу которой определяют взвешиванием. При нагревании дилатометра ртуть поднимается по капилляру, заполняя его, и затем в виде капель падает в колбочку. После заполнения капилляра ртутью прибор помещают в термостат на 30 мин. После этого колбочку с ртутью взвешивают, рассчитывают

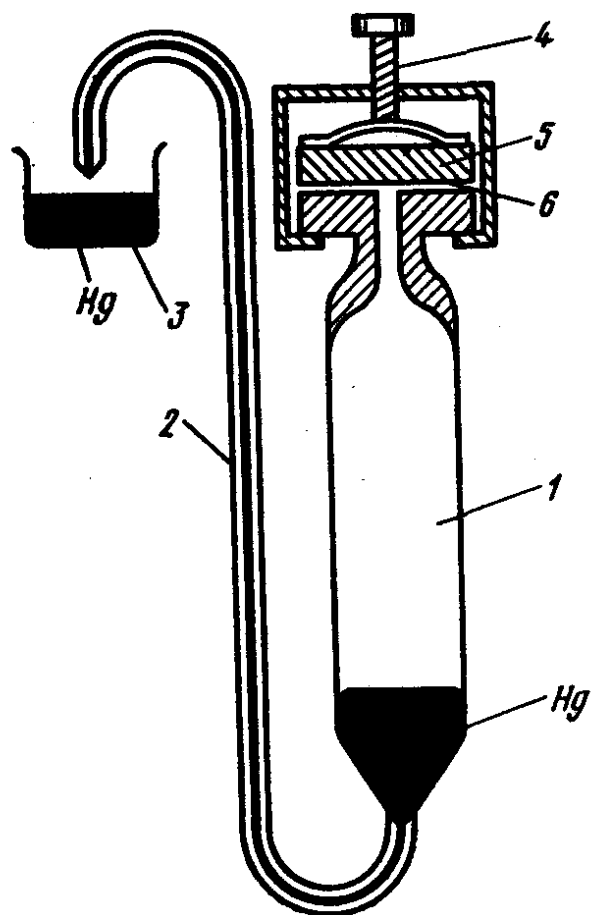


Рис. 17. Дилатометр:

1 — сосуд; 2 — капилляр; 3 — колба с ртутью; 4 — винт; 5 — пластинка; 6 — поверхность пластинки

тывают массу ртути, находящейся в дилатометре после термостатирования, и при помощи таблиц определяют занимаемый ею объем. Суммируя величину объема, занимаемого водой, и величину объема, занимаемого ртутью, получают объем дилатометра. На основании величины объема дилатометра и массы раствора, находящегося в этом объеме, рассчитывают плотность исследуемого раствора. Если же исследуется зависимость плотности от температуры, то колбочку с ртутью взвешивают после каждого термостатирования.

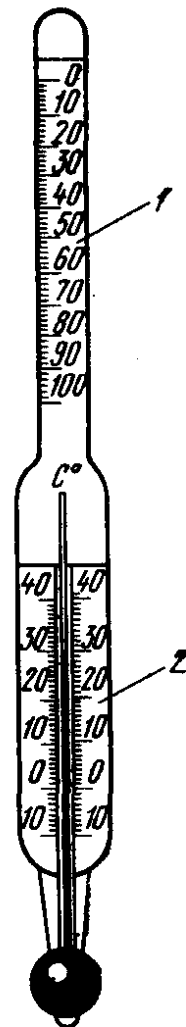
Определение плотности растворов с помощью ареометров (денсиметров). Этот метод основан на измерении силы выталкивания погруженного в раствор тела, т. е. на законе Архимеда. Определение плотности проводится при помощи ареометра (рис. 18), представляющего собой поплавков в виде вертикальной трубки с делениями и грузом внизу. Чем глубже погружается ареометр в жидкость, тем меньше плотность раствора.

Ареометры, шкала которых градуирована в единицах плотности, называются денсиметрами. Они позволяют определять плотность жидкостей от 0,5 до 2 г/см³. Для измерения концентраций разных растворов применяют ареометры, которые называются в соответствии с объектом измерения: сахарометры, спиртометры и т. д.

Шкала сахарометров¹ градуирована в массовых процентах по сахарозе, и по ней определяют содержание сахарозы в чистых растворах или содержание сухих веществ в нечистых растворах.

Для измерения плотности в широком диапазоне служат наборы денсиметров и сахарометров.

При измерении плотности жидкости ареометром ее наливают в цилиндр, внутренний диаметр которого больше диаметра корпуса ареометра не менее чем вдвое, а его высота превышает



¹ В зарубежной литературе концентрацию сухих веществ продуктов сахарного производства приводят в °Вх (°Бр, Брикса) или °Вг (°Бг, Баллинга). Это связано с применением в отдельных странах ареометров конструкции Брикса или Баллинга. Указанные ареометры градуированы, как и сахариметры, в массовых процентах сахарозы в растворе. Поэтому одинаковые значения их показаний соответствуют одной и той же величине сухих веществ. Однако следует иметь в виду, что значения °Бр и °Бг сильно отличаются от величины °Бе (Боме), которые получают при помощи ареометров Боме, градуированных по соли. (Растворы одинаковой плотности имеют значения °Бе примерно в два раза выше, чем значения °Бр.)

длину ареометра. Жидкость наливают из расчета, чтобы при погружении в нее ареометра она не переливалась через край цилиндра. Держа ареометр за верхний конец, его осторожно погружают в жидкость и убеждаются в том, что он плавает. Ареометр не должен касаться стенок и дна цилиндра. Жидкость, налитая в цилиндр, не должна содержать пузырьков воздуха, который занижает показания ареометра. Ареометр должен быть сухим и чистым (если, например, шейка ареометра покрыта слоем жира, то это также приведет к ошибке измерения). Отсчет по шкале ареометра следует производить по поверхности жидкости, но не по границе выгнутого или вогнутого менисков, при температуре 20°C , так как обычно градуированы ареометры при этой температуре.

Если температура измерения отличается от 20°C , вводят поправку на температуру, пользуясь таблицами приложения 4. Ориентировочно можно принять, что величина температурной поправки на каждый градус равна $0,06\%$. При температуре выше 20°C поправка прибавляется к показанию прибора, если температура ниже 20°C , то поправка отнимается. Например, показание сахариметра при 22°C равно $16,2\%$. Поправка равна $0,06 \cdot 0,12$; с учетом поправки содержание сухих веществ в продукте будет $16,32\%$.

Точность измерения концентрации сухих веществ ареометром значительно ниже, чем с помощью пикнометров, и составляет примерно $0,1\%$, т. е. как и при помощи рефрактометров. Однако определение концентрации сухих веществ рефрактометром проще, быстрее и удобнее, чем ареометром. Поэтому в настоящее время для определения содержания сухих веществ при контроле сахарного производства применяется рефрактометрический метод. Ареометры (денсиметры) применяются главным образом при приготовлении растворов.

Рефрактометрический метод

В контроле сахарного производства для определения видимых сухих веществ в продуктах широко применяется рефрактометрический метод (рефрактометрия). Он основан на измерении показателя преломления, который является индивидуальным свойством вещества. Показатель преломления при прочих равных условиях зависит от концентрации вещества в растворе, и его измерение широко используется в количественном анализе. Кроме того, величины мольной и удельной рефракции¹, рассчи-

¹ Рефракция в отличие от показателя преломления не зависит от фазового состояния вещества, длины волны проходящего света, температуры, давления и является электрооптической характеристикой вещества, зависящей от строения его молекулы.

раствору. Обычно применяется первый способ, второй способ используется при анализе мутных и окрашенных растворов. Измерив значение предельного угла преломления в стекле γ и зная величину показателя преломления для стекла n_2 , из уравнения

$$n_1/n_2 = 1/\sin \gamma \quad (14)$$

можно вычислить показатель преломления раствора n_1 .

Показатель преломления вещества, зависящий от длины волны света и температуры, обычно записывают с указанием этих параметров в виде индексов внизу и вверху. Например, n_D^{20} указывает на то, что показатель измерен при 20°C для монокроматической желтой спектральной линии D паров натрия.

Для измерения показателей преломления растворов обычно применяют рефрактометры двух типов (Аббе и Пульфриха), которые работают по принципу измерения предельного угла преломления.

В рефрактометрах первого типа (рис. 20) главным узлом является разъемный блок, состоящий из двух призм 1 и 2, между которыми помещается слой анализируемой жидкости 3. Луч света проходит через осветительную призму 2, попадает в раствор и на границе между раствором и гранью верхней измерительной призмы преломляется. Преломленный луч поступает в зрительную трубу, в которой находятся система линз и компенсатор 4 (призма Амичи, склеенная из трех призм разных сортов стекла и компенсирующая светорассеяние). По оптической оси зрительной трубы на линзу окуляра нанесено перекрестье 6, с которым совмещается граница света и тени (предельный луч). Совмещение оптической оси с предельным лучом производится

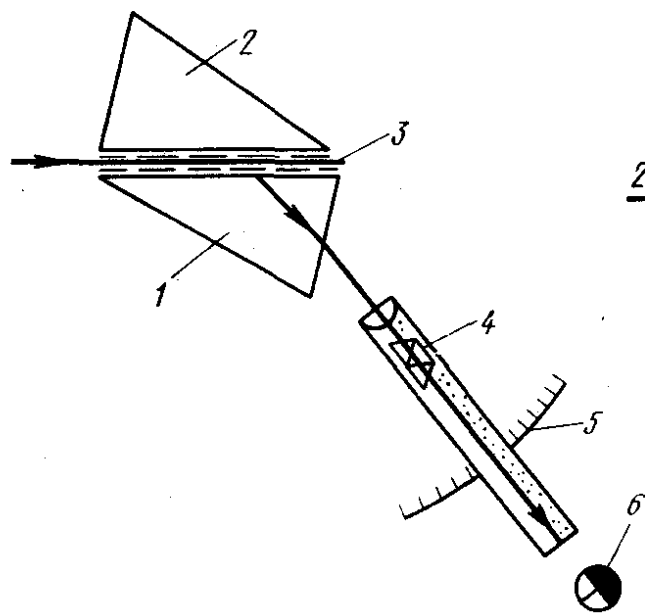


Рис. 20. Схема хода лучей в рефрактометре Аббе:

1, 2 — призмы; 3 — слой жидкости; 4 — призма Амичи; 5 — шкала; 6 — перекрестье

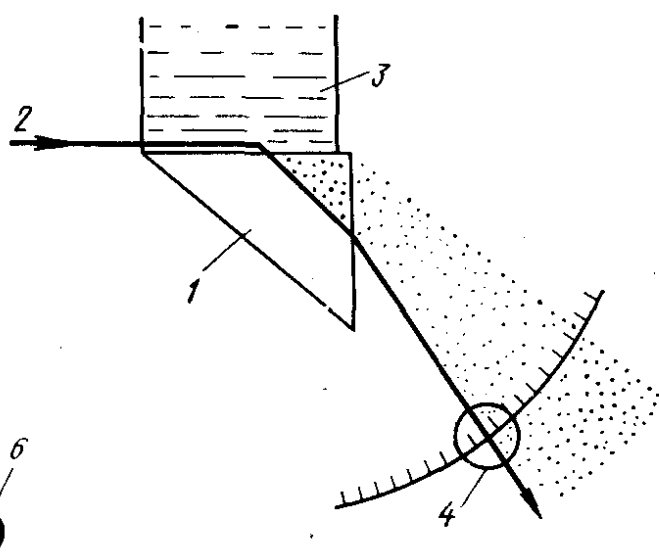


Рис. 21. Схема хода лучей в рефрактометре Пульфриха:

1 — призма; 2 — луч света; 3 — кювета с жидкостью; 4 — визир

либо поворотом блока, либо поворотом зрительной трубы вокруг оси призмы, осуществляемым с помощью маховичка. С поворачиваемым блоком связано отсчетное устройство рефрактометра 5 (шкала). К рефрактометрам первого типа (Аббе) относятся рефрактометры РЛ, РПЛ, УРЛ, ИРФ-22.

В рефрактометрах типа Пульфриха (рис. 21) преломляющий блок состоит из измерительной призмы 1 с наклеенным на ее грань цилиндрическим стаканчиком, в который помещается исследуемая жидкость. Световой луч 2 направляется вдоль поверхности раздела жидкости и призмы и преломляется. Предельный угол преломления определяется по границе между светом и тенью с помощью вращаемой зрительной трубы с визиром 4, совмещаемым с границей света и тени. Показания рефрактометра пересчитывают в угол преломления с помощью специальных таблиц, прилагаемых к прибору. В СССР выпускается рефрактометр ИРФ-23 типа Пульфриха, который позволяет проводить определения показателя преломления с пятью десятичными знаками. Это достигается за счет применения монохроматического света (натриевое пламя).

В промышленности применяются менее точные рефрактометры типа Аббе (n определяется с четырьмя десятичными знаками), работающими с обычным белым светом. В них хроматическое светорассеяние (радужная расплывчатая граница между светом и тенью) уменьшается при помощи компенсатора (призма Амичи). В рефрактометрах этого типа пределы измерений рассчитаны на работу с водными растворами ($n_D = 1,3 \div 2,1$).

В лабораториях сахарных заводов применяются рефрактометры марок РПЛ-3 — пищевой лабораторный, УРЛ — универсальный лабораторный и РПЛ-2 — прецизионный лабораторный, устроенные по типу рефрактометра Аббе.

Рефрактометр РПЛ-3. Прибор (рис. 22) предназначен для определения показателя

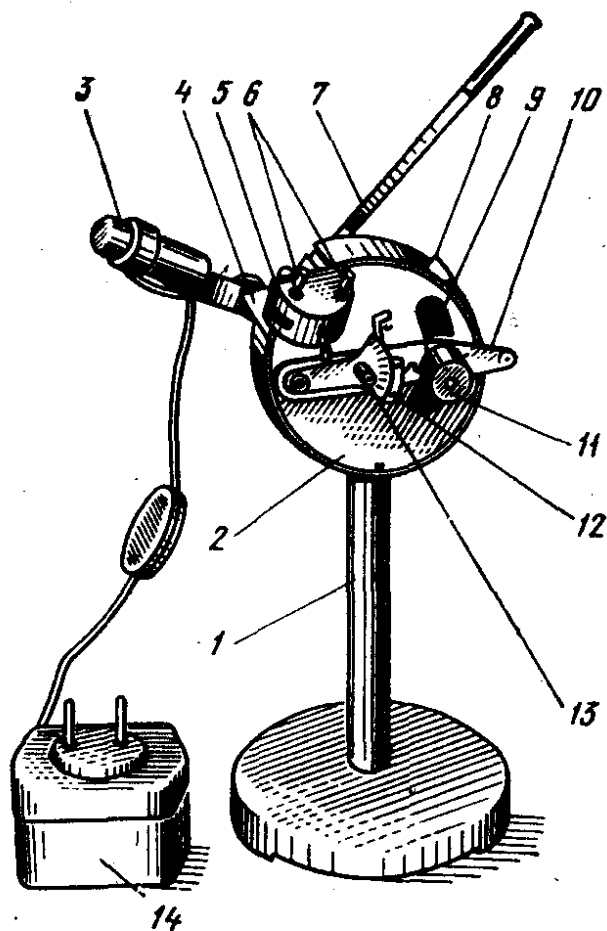


Рис. 22. Рефрактометр РПЛ-3:

1 — штатив; 2 — корпус; 3 — осветитель;
4 — нижняя призма; 5 — верхняя призма;
6 — штуцера; 7 — термометр; 8 — пробка;
9 — шкала; 10 — рукоятка; 11 — окуляр;
12 — шкала дисперсионного компенсатора;
13 — винт дисперсионного компенсатора;
14 — штепсельная вилка с трансформатором

преломления жидкости и концентрации веществ (содержание сухих веществ по сахарозе) в водных растворах, в частности, в продуктах сахарного производства. Пределы измерения по шкале показателей преломления — от 1,300 до 1,540; по шкале сахарозы — от 0 до 95%; цена деления шкалы содержания сухих веществ в интервале от 0 до 50% — 0,2 и в интервале от 50 до 95% — 0,1. Допустимая погрешность численно равна цене делений шкалы содержания сухих веществ.

Основной рабочей частью рефрактометра является корпус 2, укрепленный на штативе 1. К корпусу крепятся две камеры 4 и 5 с вмонтированными в них призмами. Нижняя камера 4, в которую заключена измерительная призма, жестко закреплена на корпусе. Верхняя камера 5, в которой находится осветительная призма, соединена шарниром с нижней камерой и может поворачиваться относительно последней.

Обе камеры внутри имеют каналы, связанные со штуцерами 6, на которые надевают резиновые трубки для соединения каналов, камер между собой и с термостатирующей установкой. Для контроля температуры служит термометр 7 в оправе, который укреплен на штуцере нижней камеры. Нижняя и верхняя камеры имеют окна, которые закрываются пробкой и ширмой. На нижней камере подвижно укреплен осветитель 3, свет от которого можно направлять в одно из окон камер.

На передней крышке прибора находятся шкала 9 и рукоятка 10 с вмонтированным в нее окуляром 11, предназначенная для совмещения границы светотени с визирной линией сетки. На оси с рукояткой находится малая шкала 12 с винтом 13 для поворота призмы прямого зрения (призма Амичи) внутри прибора в целях устранения спектральной окраски границы светотени. Пробка 8, находящаяся на корпусе прибора, закрывает отверстие, предназначенное для ввода ключа и установки нулевого положения. В штепсельной вилке 14 размещен понижающий трансформатор. Перед измерением необходимо соединить резиновыми шлангами штуцера камер с термостатирующей установкой (обычно ультратермостатом).

Пропуская воду от ультратермостата в течение 10—15 мин, устанавливают постоянную температуру, которая контролируется термометром. Измерять показатель преломления и содержание сухих веществ рекомендуется при 20°C (при этой температуре проводится градуировка шкал). После этого проверяют правильность нулевой точки. Для этого две-три капли дистиллированной воды стеклянной палочкой, на конец которой надета резиновая трубка, наносят на нижнюю измерительную призму и закрывают верхней. Перемещая окуляр 11 по вертикали относительно глаза оператора, добиваются того, чтобы была видна граница светотени, а перемещая окуляр по горизонтали (выдвигая и вдвигая его) — четкого изображения шкалы.

Окрашенность границы светотени, обусловленную дисперсией света, устраняют вращением призмы Амичи, что достигается поворотом винта дисперсионного компенсатора 13. Граница светотени должна точно проходить через нулевое деление шкалы. Если имеется отклонение, то пробку 8 на корпусе прибора отвинчивают и при помощи ключа, вращая регулировочный винт, перемещают границу светотени до совмещения ее с нулевым делением шкалы.

При определении содержания сухих веществ вместо дистиллированной воды на нижнюю призму наносят исследуемый раствор и определение проводят так же, как и при проверке правильности нулевой точки.

Измерения при помощи рефрактометра проводят несколько раз (не менее трех) и за конечный результат принимают среднее арифметическое.

Измерение на рефрактометре марки РПЛ-3 и др. можно проводить при температуре 10—30°C. Если измерения проводились не при 20°C, то показания пересчитывают на 20°C, вводя соответствующую поправку на температуру. Поправку находят по таблице, прилагаемой к прибору (приложение 5).

Рефрактометр марки УРЛ. Данный прибор (рис. 23) имеет пределы измерения: по шкале показателя преломления от 1,200 до 2,100; по шкале содержания сухих веществ (по сахарозе) от 0 до 95%. Допустимая погрешность прибора по шкале содержания сухих веществ (по сахарозе) составляет $\pm 0,1\%$.

Принцип работы прибора УРЛ так же, как и прибора РПЛ-3, основан на определении показателя преломления по предельному углу преломления или полного внутреннего отражения.

Основные конструктивные элементы рефрактометра УРЛ, как и оптическая схема, незначительно отличаются от соответствующих элементов и схемы рефрактометра РПЛ-3. Нанесение объекта исследования на призму, дисперсионную компенсацию, установку нулевой точки, термостатирование, отсчет показаний по границе светотени, исследование темных растворов производят так же, как в рефрактометре РПЛ-3.

Точность измерения концентрации сухих веществ в разбавленных растворах на рефрактометре РПЛ-3 составляет 0,2%, а на рефрактометре УРЛ — 0,1%. Такая величина ошибки при анализе продуктов с низким содержанием сухих веществ, например сока II сатурации, дает соответственно ошибку в определении его чистоты в первом случае 1%, во втором — 0,5%, т. е. довольно существенную.

Применение для измерения концентрации сухих веществ более точных рефрактометров, например погружаемого или прецизионного, позволяет при анализе жидких продуктов (сока II сатурации) уменьшить ошибку при определении чистоты примерно в три раза.

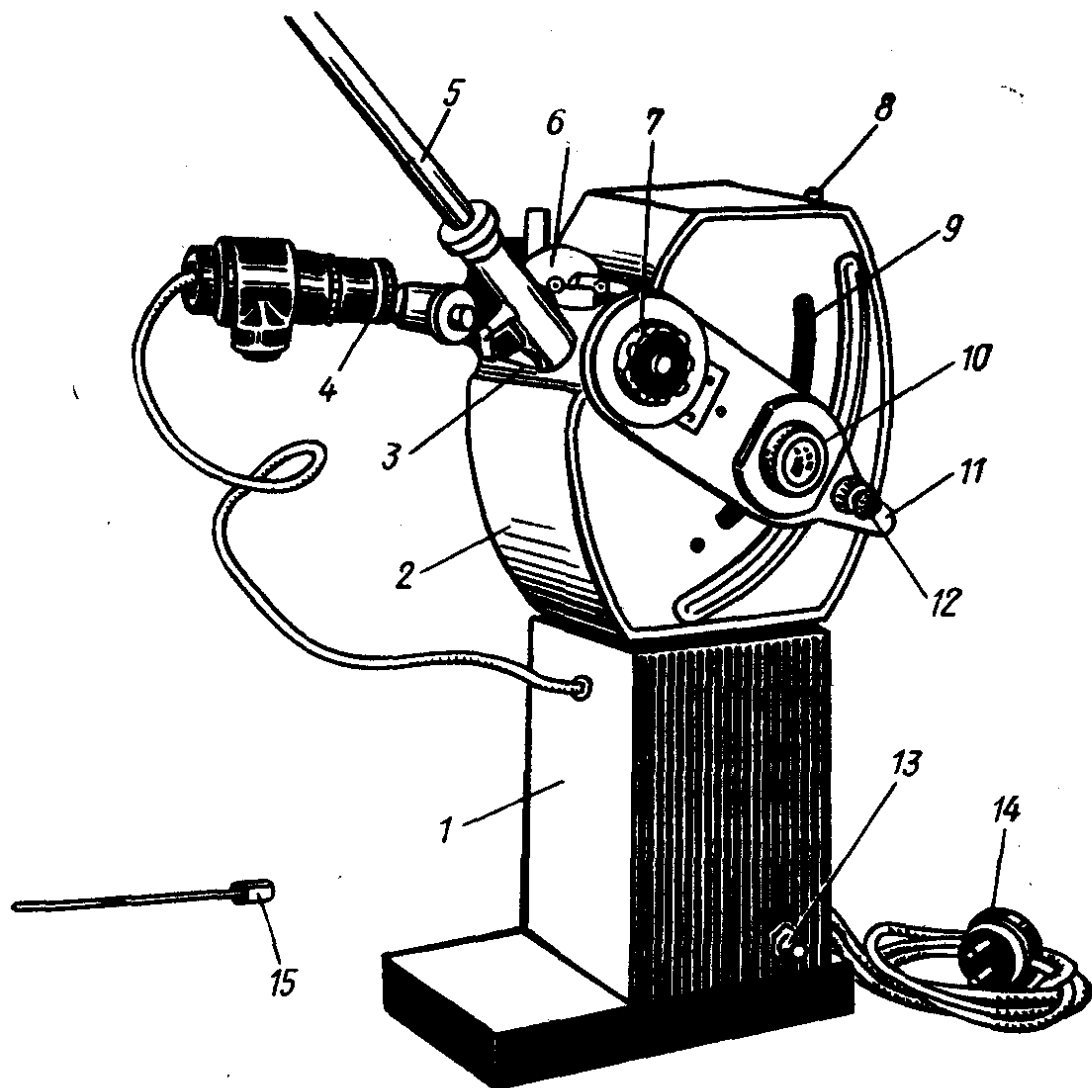


Рис. 23. Рефрактометр УРЛ:

1 — основание; 2 — корпус; 3 — нижняя камера; 4 — осветитель; 5 — термометр; 6 — верхняя камера; 7 — компенсатор дисперсии; 8 — пробка; 9 — шкала; 10 — окуляр; 11 — рукоятка; 12 — механизм настроечный; 13 — выключатель; 14 — шнур с вилкой; 15 — ключ установки нуля-пункта

Погружаемый рефрактометр. Такой рефрактометр (рис. 24) имеет всего одну призму (съемную), которая крепится к трубе для измерения и наблюдения. Внутри трубы находятся призма Амичи, фокусирующая линза и шкала, перемещающаяся при помощи винта. При измерении призму погружают в стаканчик с исследуемым раствором (5—6 мл), который находится в термостатируемой ванне. Свет направляется снизу от зеркала через стеклянное окошко в дне ванны. Отсчет делений в рефрактометре производят через окуляр, в который видны шкала и граница между светом и тенью. Шкала рефрактометра разделена на 105 делений и является условной.

Показания шкалы по таблицам, прилагаемым к рефрактометру, пересчитывают на показатель преломления или на концентрацию сухих веществ. В комплект рефрактометра входят шесть призм с разным пределом измерения показателя преломления. Погружаемый рефрактометр позволяет измерять содержание

сухих веществ с точностью до 0,03%. Он пригоден только для анализа неокрашенных жидкостей. Большая толщина слоя жидкости в стаканчике затрудняет анализ окрашенных растворов.

Прецизионный¹ рефрактометр РПЛ-2. В рефрактометре (рис. 25) применена измерительная головка (подобная камерам рефрактометров РПЛ-3 и УРЛ), состоящая из нижней и верхней камер с осветительной и измерительными призмами. Нижняя камера жестко закреплена на кронштейне и связана с верхней посредством шарнира. Для поддержания постоянной температуры в камеры через штуцера подается вода из термостата.

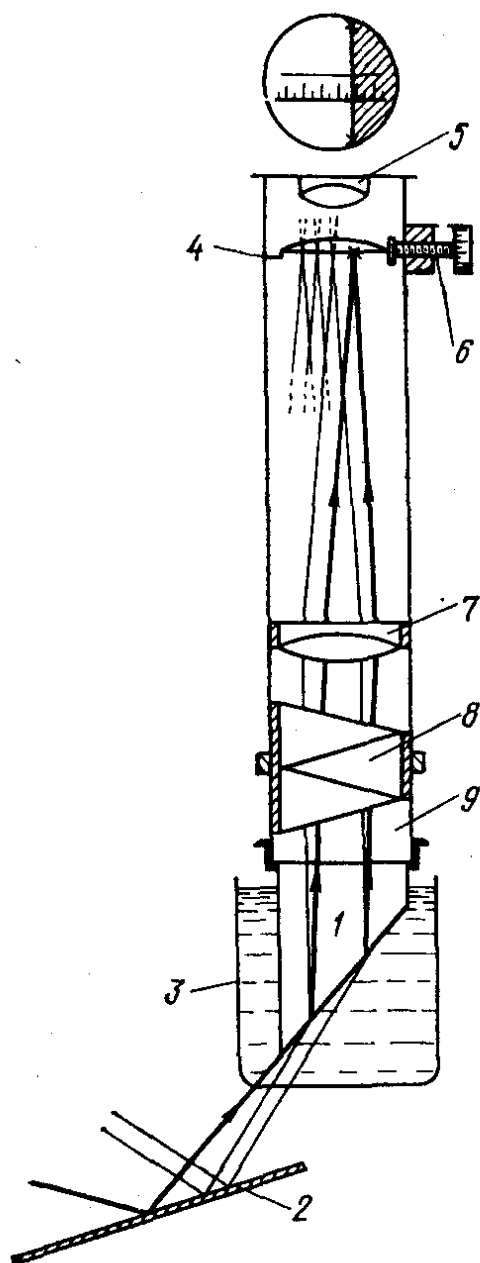


Рис. 24. Погружаемый рефрактометр:

1 — съемная призма; 2 — зеркало; 3 — стаканчик с исследуемой жидкостью; 4 — подвижная шкала; 5 — окуляр; 6 — винт; 7 — фокусирующая призма; 8 — призма Амичи; 9 — труба

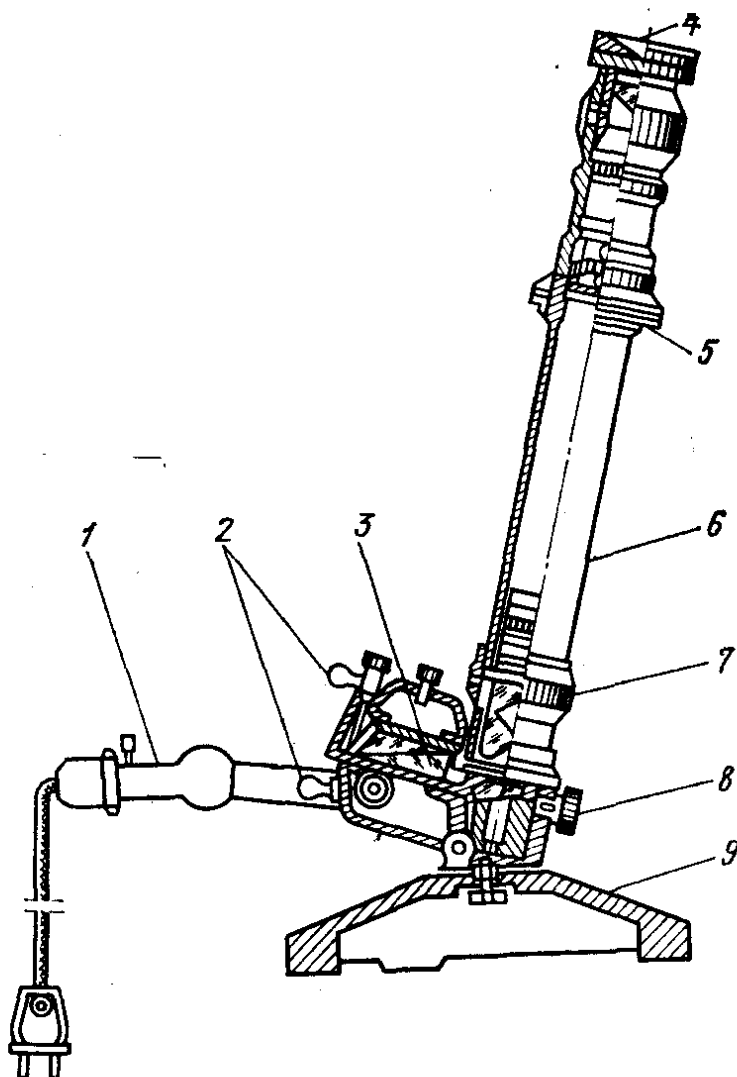


Рис. 25. Прецизионный рефрактометр РПЛ-2:

1 — осветитель; 2 — штуцера; 3 — призма; 4 — окуляр; 5 — отсчетный лимб; 6 — зрительная труба; 7 — дисперсионный компенсатор; 8 — регулировочный механизм для установки нулевого положения; 9 — кронштейн

¹ Прецизионный (от французского *précision* — точность). Более высокая точность измерений при помощи этого рефрактометра достигается за счет применения измерительной призмы из специального стекла.

В основе прибора лежит метод определения показателя преломления по углу полного внутреннего отражения. Луч света от источника направляется на осветительную призму, проходит через тонкий слой исследуемого раствора, преломляется на границе с измерительной призмой. Преломленный луч света попадает в зрительную трубу, отражается от зеркала, проходит через дисперсионный компенсатор, шкалу и окуляр и попадает в глаз оператора.

Шкала прибора градуирована в условных единицах в пределах от 0 до 10. Точность отсчета по ней составляет 0,1 деления условной шкалы, что обеспечивается наличием в приборе отсчетного лимба, имеющего десять делений. Поворот его на всю шкалу (10 делений) соответствует одному делению основной шкалы.

Содержание сухих веществ в растворах, соответствующее сделанному по условной шкале отсчету, находят по таблице, прилагаемой к прибору (приложение 6).

При работе с прецизионным рефрактометром следует обращать внимание на температуру, при которой производится измерение. Исследование проводят при температуре 20°C. Для этого воду из ультратермостата пропускают через камеру в течение 20—30 мин. При отклонении температуры на 0,2°C необходимо вводить поправку. Для измерений, проводимых в интервале температур от 10 до 30°C, пользуются таблицей поправок на температуру (приложение 7).

Последовательность операций при проверке нуля и измерении содержания сухих веществ при работе с прецизионным рефрактометром такая же, как и при работе с рефрактометрами других типов. Отсчет показаний прибора проводят, наблюдая в окуляр и устанавливая деление, через которое проходит граница между светом и тенью. Если линия раздела находится между двумя делениями шкалы, то передвижением отсчетного лимба линию раздела доводят до ближайшего нижнего деления и к отсчету по шкале прибавляют отсчет по лимбу в виде десятых долей.

Предел измерения РПЛ-2 от 1,333 до 1,3810 по шкале показателя преломления n_D и от 0 до 30% по шкале содержания сухих веществ, т. е. меньше, чем у рефрактометров РПЛ-3 и УРЛ, однако точность значительно выше. Предел допустимой погрешности измерений по содержанию сухих веществ (сахарозе) составляет $\pm 0,04\%$.

Расчет концентрации веществ по показателю преломления раствора можно проводить несколькими способами. Для многих веществ разработаны таблицы, в которых даны показатели преломления растворов с известной концентрацией. В приложении 8 приведены показатели преломления раствора чистой сахарозы в зависимости от концентрации ее, выраженной в процентах, при температуре 20°C.

В рефрактометрах РПЛ-3 и УРЛ зависимость между показателем преломления и количеством сахарозы в растворе представлена в виде двух шкал: показателя преломления и содержания сухих веществ (по сахарозе) в процентах. Если для анализируемого вещества такие таблицы отсутствуют, строят калибровочный график. По величине показателя преломления анализируемого раствора с помощью графика определяют концентрацию.

Зависимость между показателем преломления и количеством растворенного вещества для разных веществ неодинакова. Об этом свидетельствуют значения показателя преломления n_D^{20} растворов некоторых веществ концентрацией 2 г/100 см³:

Вещество	CaCl ₂	KCl	NaCl	NaBr
n_D^{20}	1,3354	1,3357	1,3364	1,3356

Если показатель преломления этих несахаров приравнять к показателям преломления сахарозы и исходя из этих значений при помощи приложения 8 определить концентрацию сахарозы, получим соответственно значения 1,7; 1,9; 2,4; 1,8%, а не 2%.

При рефрактометрическом анализе нечистых сахарных растворов показатель преломления несахаров, присутствующих в растворе наряду с сахарозой, приравнивается к показателю преломления сахарозы. Таким образом в нечистом сахарном растворе при помощи таблицы для сахарозы можно приблизительно определить содержание видимых сухих веществ. Величина расхождения между содержанием видимых и истинных сухих веществ зависит, с одной стороны, от качественного и количественного состава несахаров анализируемого продукта и, с другой — от степени разбавления анализируемого продукта.

В связи с тем что для разных несахаров численное значение видимых и истинных сухих веществ колеблется в пределах единицы, точность рефрактометрического определения содержания сухих веществ очень незначительно зависит от чистоты продукта. Так, коэффициент корреляции результатов исследований, полученных при сушке (истинные сухие вещества) и рефрактометрическим методом (видимые сухие вещества), составляет для меласс 0,97. Этим можно объяснить тот факт, что рефрактометрический метод определения сухих веществ в соках и сиропах позволяет получать значения, более близкие к количеству истинных сухих веществ, чем рассчитанные по плотности. В рефрактометрическом методе величина расхождения между содержанием видимых и истинных сухих веществ значительно зависит от степени разбавления. Это, как и при определении сухих веществ по плотности, связано с явлением контракции.

Количество видимых сухих веществ, определенных рефрактометрическим методом, обычно больше истинных (например, в мелассе на 1—1,5%, в соках и сиропе разница значительно ни-

же). При этом ошибка с увеличением разбавления увеличивается. Поэтому наиболее точные результаты определения сухих веществ рефрактометрическим методом получаются при анализе густых продуктов без их разбавления.

Рефрактометрическим методом определяют лишь растворенные сухие вещества. Меласса после центрифуг содержит микроскопические кристаллы сахара. При рефрактометрическом определении сухих веществ величина их будет ниже на количество кристаллического сахара. Поскольку кристаллический сахар учитывают при определении содержания сахара поляриметрическим методом, то в этом случае рассчитанная на основании данных содержания сахара и сухих веществ величина чистоты будет несколько выше действительной.

Наличие в исследуемых растворах кристаллов вызывает порчу полированной поверхности измерительной призмы. Поцарапанная поверхность призмы обуславливает нечеткую расплывчатую линию раздела, а это затрудняет проведение отсчетов по шкале. Поэтому при анализе мелассы пробу ее (например, 100 г) предварительно нагревают в герметически закрытой банке на водяной бане при температуре 70—80°C в течение примерно 30 мин, периодически перемешивая ее перевертыванием банки. Это обеспечивает полное растворение кристаллов, содержащихся в мелассе, а также удаление пузырьков воздуха. Наличие последних в анализируемом образце делает границу светотени нечеткой (особенно при исследовании темных растворов), а это сказывается на точности определения.

Рефрактометрическое определение сухих веществ в мелассе и оттеках даже после растворения кристаллов и удаления пузырьков воздуха все же затруднено вследствие наличия в них значительного количества веществ коллоидной степени дисперсности и высокой цветности их. Из-за этих веществ и при очень малой толщине слоя продукта (0,05—0,15 мм) между призмами луч света сильно рассеивается. Призма Амичи не может компенсировать такое рассеяние, вследствие чего четкая граница исчезает и вместо нее появляется спектр. Устранить эти явления и получить четкую границу светотени можно путем применения призмы Германчука, представляющей собой обыкновенную осветительную призму, выполненную из обыкновенного стекла. В этой призме нижняя грань, которой она прижимается к слою исследуемого продукта, матовая. На малую боковую грань ее приклеено красное стекло, представляющее собой светофильтр. Остальные грани затемнены.

При работе с такой призмой на измерительную призму рефрактометра наносят каплю исследуемого продукта. Затем призму Германчука плотно прижимают к измерительной и вращательным движением добиваются возможно более тонкого слоя продукта. По данным Н. А. Архиповича, применение призмы

Германчука позволяет уменьшить толщину слоя продукта примерно в 10 раз. Благодаря уменьшению толщины слоя и устранению вредного светорассеяния при помощи красного светофильтра обеспечиваются четкая линия раздела света и тени, а следовательно, и высокая точность определения.

Применение призмы Германчука позволяет более точно определять содержание сухих веществ (более 80%) не только на рефрактометре УРЛ, но и на приборе РПЛ-3.

Рефрактометрический метод отличается простотой, быстротой выполнения и дешевизной приборов. Все это обеспечило широкое применение рефрактометрии не только для контроля в сахарном производстве, но и в других отраслях народного хозяйства. Рефрактометрический анализ особенно широко применяется для определения в растворах веществ, имеющих сравнительно высокие концентрации ($>1\%$).

Глава 3

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ГРУПП НЕСАХАРОВ

В сахарном производстве наряду с сахарозой важнейшим показателем качества сырья, продуктов его переработки и готовой продукции является содержание в них несахаров. Последние отрицательно влияют на ход технологических процессов, уменьшают выход и снижают качество готовой продукции.

Критерием качественной оценки продуктов сахарного производства с точки зрения содержания в них сахарозы и несахаров является величина чистоты, показывающая содержание сахарозы в 100 частях сухого вещества (в %),

$$Ч = \frac{СХ \cdot 100}{СВ} = \frac{СХ \cdot 100}{СХ + НСХ} \quad (15)$$

Однако величина $Ч$ и суммарное количество несахаров, определяемое как $СВ - СХ$, являются показателями количественного содержания несахаров в продуктах без учета их качественного состава. В производстве сахара важно знать не только количество несахаров в сырье и продуктах его переработки, но и качественный состав их, т. е. содержание важнейших групп их (редуцирующие, азотсодержащие и пектиновые вещества, соли кальция, ионы щелочных металлов и др.).

§ 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДУЦИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

К редуцирующим веществам (РВ) сахарного производства относят органические соединения, содержащие карбонильную группу и обладающие восстанавливающей способностью по от-

ношению к окислителям. В продуктах сахарного производства преобладающую часть (примерно 99%) редуцирующих веществ составляют глюкоза и фруктоза, образующиеся при гидролизе сахарозы, что снижает выход готовой продукции. Глюкоза и фруктоза обладают повышенной гигроскопичностью, поэтому наличие редуцирующих веществ в сахаре-песке ухудшает его сохранность. Кроме того, переработка такого сахара-песка на рафинадных заводах связана с дополнительными затратами, поэтому содержание редуцирующих веществ в поступающем на переработку сахаре-песке согласно ГОСТ 21—57 должно быть не выше 0,05%.

В продуктах сахарного производства могут содержаться также галактоза и арабиноза (продукты гидролиза пектина), ряд альдегидов (метилглиоксаль, оксиметилфурфурол и др.), азотсодержащие красящие вещества, которые также обладают восстанавливающей способностью и определяются вместе с глюкозой и фруктозой.

Содержание редуцирующих веществ в продуктах сахарного производства зависит как от качества перерабатываемого сырья, так и от ведения технологического процесса. В свеклосахарном производстве необходимо стремиться к более полному разложению редуцирующих веществ на станции очистки, чтобы часть продуктов разложения (окрашенные соединения, соли кальция органических кислот) адсорбировать карбонатом кальция и удалить с ним. При недостаточном разложении на станции очистки эти соединения будут разлагаться на выпарной установке, увеличивая цветность продуктов. При неправильном ведении технологического процесса, например при пониженных значениях pH продуктов, содержание редуцирующих веществ может увеличиваться. Все это свидетельствует о необходимости контроля за содержанием редуцирующих веществ в сырье, продуктах его переработки и в готовой продукции.

Несмотря на то что глюкоза и фруктоза в продуктах сахарного производства содержатся не в равных количествах (глюкозы обычно больше, так как она более устойчива), для удобства расчетов количество редуцирующих веществ выражают в миллиграммах инвертного сахара. (Инвертным сахаром называется смесь, состоящая из равных количеств глюкозы и фруктозы и получающаяся при инверсии сахарозы.)

Для определения редуцирующих веществ в сахарном производстве применяют следующие методы: медно-щелочные, основанные на окислении карбонильных групп при помощи медно-щелочного реагента; фотометрические, основанные на образовании окрашенных соединений; хроматографические, основанные на различии распределения веществ между двумя фазами, одна из которых подвижна.

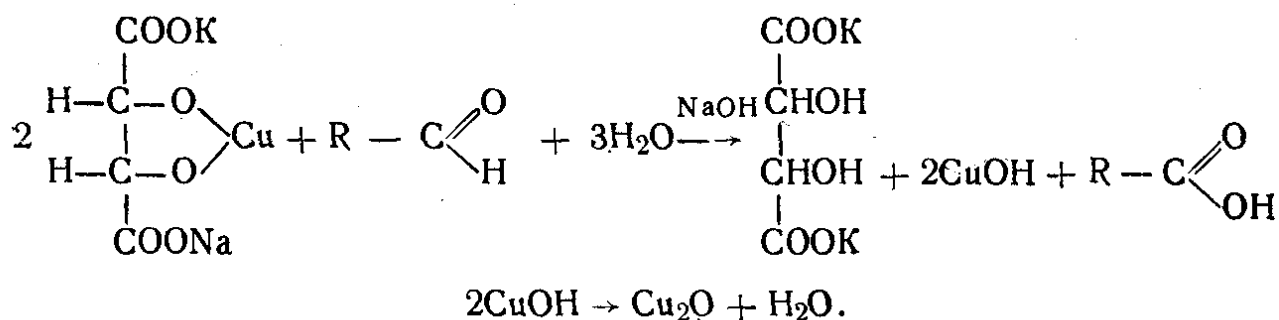
Методы, основанные на окислении карбонильной группы щелочным медьсодержащим реагентом

В основе этих широко распространенных методов лежит окисление альдегидов и кетонов при помощи медно-щелочного реагента до карбоновых кислот с образованием красного осадка гемиоксида меди. Медно-щелочной реагент представляет собой смешанный тартрат меди и калия-натрия, который получают при взаимодействии сульфата меди с NaOH и калий-натрий тартратом (сегнетовой солью). При взаимодействии сульфата меди со щелочью получается осадок гидроксида меди, который в присутствии сегнетовой соли растворяется с образованием комплексного соединения меди, имеющего ярко-лазоревою окраску.

В зависимости от соединений, применяемых для создания щелочной среды медьсодержащего реагента, различают несколько реактивов. Наиболее известным из них является реактив Фелинга, получаемый смешиванием равных объемов двух растворов: раствора I сульфата меди (69,28 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 1 л) и раствора II (100 г NaOH и 346 г сегнетовой соли в 1 л). Недостатком реактива Фелинга является необходимость иметь два раствора, так как смесь растворов Фелинга I и II неустойчива при хранении (в сильнощелочной среде при длительном стоянии сегнетова соль частично восстанавливает двухвалентную медь до одновалентной). Кроме того, вследствие применения NaOH реактив Фелинга имеет сильнощелочную реакцию и за счет этого происходит частичное окисление сахарозы, что также снижает точность определения.

Указанных недостатков лишены реактивы Офнера и Мюллера. Каждый из них представляет собой один раствор, содержащий CuSO_4 , сегнетову соль и NaCO_3 (реактив Мюллера) или Na_2CO_3 и Na_2HPO_4 (реактив Офнера) вместо гидроксида натрия. На использовании этих реактивов (главным образом реактива Мюллера) и основаны методы определения редуцирующих веществ в продуктах сахарного производства.

При нагревании медьсодержащего щелочного реактива с редуцирующими веществами, в частности с моносахаридами, последние окисляются до кислот, а двухвалентная медь восстанавливается до одновалентной с образованием осадка гемиоксида меди Cu_2O красного цвета:



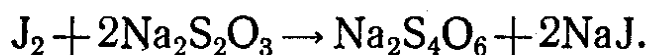
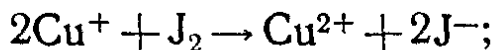
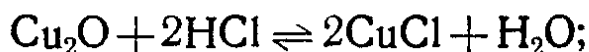
По количеству одновалентной меди можно судить о содержании редуцирующих веществ в исследуемом растворе. Количество образовавшегося осадка Cu_2O можно определить непосредственным взвешиванием или после растворения его в кислоте одним из титриметрических методов найти содержание Cu^+ в полученном растворе.

Определение образовавшейся одновалентной меди проводят разными способами. Так, метод Аллина базируется на определении массы осадка Cu_2O взвешиванием после его отделения фильтрованием.

В методе Бертрана¹ осадок Cu_2O вначале отделяют фильтрованием через асбестовый фильтр, а затем растворяют с одновременным окислением Cu^+ в Cu^{2+} при помощи смеси, состоящей из H_2SO_4 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Образовавшееся количество Fe^{2+} находят затем перманганатометрическим методом.

По количеству KMnO_4 , пошедшего на титрование, по таблицам определяют содержание редуцирующих веществ. Недостатком этих методов является отделение осадка Cu_2O фильтрованием, что увеличивает продолжительность анализа.

Более удобными и экспрессными являются метод Офнера и метод Мюллера², в которых отделение Cu_2O не производят, а растворяют его путем добавления в раствор кислоты и определяют Cu^+ йодометрически:



Зная количество добавленного йода и определив титрованием его избыток, не вступивший в реакцию, по разности находят количество йода, затраченного на окисление одновалентной меди.

В ряде методов (например, Люффа-Шорля, титриметрическом) проводят определение Cu^{2+} , не вступившей в реакцию окисления, и затем по разности находят количество Cu_2O и по нему рассчитывают количество редуцирующих веществ.

Метод Лейна и Эйнона базируется на применении в качестве индикатора метиленовой сини, изменяющей свою окраску при окислении редуцирующих веществ реактивом Фелинга. Однако эти методы не имеют преимуществ перед методом Офнера и методом Мюллера. Последний является основным методом, применяемым в сахарной промышленности СССР для контроля содержания редуцирующих веществ в сырье, продуктах и готовой продукции. Метод Офнера используется только при определении в

¹ Метод Бертрана для продуктов сахарного производства применяется в модификации Мейссля.

² В Инструкции по химико-техническому контролю и учету сахарного производства метод Мюллера фигурирует как «классический», что не совсем верно.

мелассе суммы сбраживаемых сахаров (редуцирующие сахара + сахароза).

Во всех рассмотренных методах реакции окисления моносахаридов сопровождаются побочными процессами: разложением части сахара при их нагревании в щелочной среде, частичным разложением при нагревании медьсодержащего реактива с выделением Cu_2O , окисляющим действием кислорода воздуха, различной степенью окисления отдельных моносахаридов. Поэтому количество выделившегося гемииоксида меди не соответствует стехиометрическому количеству окисленного сахара. Окисление моносахаридов медьсодержащим реагентом в значительной степени зависит от условий его проведения, главным образом от щелочности среды, продолжительности и интенсивности нагревания. В связи с этим должны точно соблюдаться условия проведения анализа, непосредственного определения и холостого опыта, так как именно для этих условий найдены соответствующие переводные коэффициенты или эмпирические таблицы.

Обязательным условием при определении редуцирующих веществ окислением медьсодержащим реактивом является наличие избытка этого реактива. Доказательством этого служит голубая или зеленоватая окраска раствора после его кипячения. Если такая окраска отсутствует, то в этом случае вследствие недостаточного количества окисляющего реактива не все редуцирующие вещества будут окислены, что приведет к неправильным результатам. В таких случаях опыт проводят с меньшим количеством исследуемого раствора, но ни в коем случае не с большим количеством медьсодержащего реактива.

Метод Мюллера. Окисление редуцирующих веществ проводят реактивом Мюллера, в котором щелочная среда создается при помощи карбоната натрия (68 г безводной соды в 1 л воды). Перед определением раствор исследуемого продукта осветляют нейтральным раствором ацетата свинца. Избыток свинца удаляют при помощи соды. Полученный фильтрат используют для дальнейшего анализа¹.

Для определения 20—50 см³ фильтрата, содержащего около 10—15 мг редуцирующих веществ, помещают в коническую колбу вместимостью 300 мл, нейтрализуют разбавленной уксусной кислотой до обесцвечивания фенолфталеина и дистиллированной водой доводят объем до 100 см³. (Невыполнение этих операций приведет к получению неточных результатов вследствие влияния щелочности и продолжительности процесса нагревания на степень окисления моносахаридов.)

К смеси добавляют 10 см³ реактива Мюллера и помещают

¹ Конкретные рекомендации по величине навески продукта, количеству нейтрального раствора ацетата свинца будут даны при анализе отдельных продуктов (часть II). Здесь же приводится единая пропись для определения количества редуцирующих веществ.

колбу на 10 мин в кипящую водяную баню. Колбу погружают в кипящую воду так, чтобы находящийся в колбе раствор был на 2—3 см ниже уровня воды в бане. Кипение воды в бане должно быть таким, чтобы при погружении колбы в воду оно не прекращалось. После выдерживания колбы в кипящей воде в течение 10 мин исследуемый раствор должен приобрести голубую или зеленоватую окраску, что свидетельствует о достаточном количестве окисляющего реактива. В противном случае опыт нужно повторить, уменьшив количество фильтрата.

Колбу с раствором охлаждают под струей холодной воды до комнатной температуры. (Содержимое колбы при охлаждении во избежание контакта Cu_2O с воздухом и возможного его окисления кислородом воздуха **не взбалтывать!**) К охлажденному раствору, также не взбалтывая его, добавляют вначале 5 см³ разбавленной уксусной или винной кислоты для растворения Cu_2O , а затем 20—30 см³ 0,0333 н. раствора йода, чтобы он был всегда в избытке. Раствор йода необходимо добавлять при помощи бюретки, так как его объем является одной из величин, используемых для расчета содержания редуцирующих веществ.

Содержимое колбы после добавления раствора йода перемешивают вращательным движением ее, закрывают пробкой или часовым стеклом, выдерживают в течение 2 мин и затем оттитровывают избыток йода 0,0333 н. раствором гипосульфита с использованием в качестве индикатора раствора крахмала¹.

Отдельно проводят глухой опыт, беря такое же количество фильтрата, как и в рабочем опыте, и проводя все те же операции, исключив нагревание раствора в кипящей водяной бане.

На основании данных титрования рассчитывают количество йода, вступившего в реакцию, и, исходя из него, находят содержание редуцирующих веществ.

Вначале по разнице между количеством добавленного йода и количеством пошедшего на титрование в рабочем опыте гипосульфита находят количество вступившего в реакцию йода. Из этого количества вычитают 0,2 см³ (как поправку на восстановление, производимое 10 см³ реактива Мюллера, из расчета по 0,2 см³ на каждый грамм сахарозы, содержащейся в фильтрате, в котором определяли редуцирующие вещества) и количество раствора йода, пошедшего на глухой опыт. Содержание редуцирующих веществ находят из расчета, что 1 см³ 0,0333 н. раствора йода соответствует 1 мг редуцирующих веществ.

¹ В Инструкции по химико-техническому контролю и учету сахарного производства 5 мл раствора крахмала, используемого в качестве индикатора, рекомендуется добавлять перед титрованием гипосульфитом. В связи с тем что йод адсорбируется крахмалом (а это замедляет реакцию взаимодействия йода с крахмалом и вследствие этого синяя окраска раствора при титровании долго не исчезает), целесообразно крахмал добавлять в конце титрования, когда основная часть йода оттитрована и раствор принимает желтую окраску.

Пусть при определении редуцирующих веществ в диффузионном соке для нагревания с реактивом Мюллера было взято 50 см³ фильтрата, в котором содержится 5 г сока. В рабочем опыте, в котором было взято 20 см³ раствора йода, на оттитровывание избытка йода израсходовано 13,5 см³ гипосульфита. Расход раствора йода, вступившего в реакцию, равен 6,5 см³ (20—13,5). В глухом опыте израсходовано 19,7 см³ гипосульфита. Следовательно, на глухой опыт пошло 0,3 см³ раствора йода. При содержании сахарозы в диффузионном соке 14% ее количество в 5 г равно 0,7 г, т. е. 5·14/100.

Поправка на сахарозу равна 0,14 см³ (0,7·0,2/1) раствора йода с учетом поправки 0,2 см³ на 10 см³ реактива Мюллера. Количество йода, затраченного на окисление редуцирующих веществ диффузионного сока, равно 5,86 см³ (6,5—0,2—0,14—0,3). Содержание редуцирующих веществ составит 0,117% к массе свеклы, т. е. 5,86·100/5·1000.

Метод Офнера. В коническую колбу вместимостью 300 см³ помещают 20 см³ исследуемого раствора (или другое его количество), добавляют 30 см³ дистиллированной воды (суммарный объем смеси исследуемый раствор + дистиллированная вода или одного исследуемого раствора должен быть 50 см³). Затем в колбу прибавляют 50 см³ реактива Офнера, добавляют немного (на кончике ножа) талька или грубоизмельченной пемзы. Содержимое колбы доводят в течение 4—5 мин до кипения, нагревая колбу на асбестовом картоне с вырезом диаметром 6,5 см, закрытым металлической сеткой. Пламя постепенно убавляют и поддерживают умеренное кипение точно 5 мин. По истечении этого времени колбу охлаждают в холодной воде, не взбалтывая.

После кипячения в растворе должен оставаться избыток непрореагировавшей меди (синяя или сине-зеленая окраска раствора). Если вся медь вступила в реакцию (желтая окраска раствора), анализ повторяют, беря, например, 10 см³ анализируемого раствора и 40 см³ воды.

К охлажденному содержимому колбы мерным цилиндром осторожно по стенке колбы приливают 15 см³ 1 н. раствора HCl для растворения осадка Cu₂O. Сразу же после добавления кислоты к анализируемому раствору прибавляют из бюретки 20—40 см³ в зависимости от количества редуцирующих веществ 0,0323 н. раствора йода, чтобы он всегда был в избытке. Колбу закрывают стеклянной или корковой пробкой и оставляют на 2 мин, периодически перемешивая содержимое. Ровно через 2 мин избыток йода в колбе оттитровывают 0,0323 н. раствором гипосульфита. В конце титрования, когда раствор станет светло-желтым, в него добавляют 5 см³ 0,5%-ного раствора крахмала и титруют до обесцвечивания.

Одновременно проводят глухой опыт титрования для установления поправки на окисляемость йодом находящихся в растворе веществ. Глухой опыт проводят с тем же количеством сахарного раствора, реактивов и йода, что и основной, но без кипячения.

По разности между количеством гипосульфита, израсходованного в рабочем и глухом опытах, устанавливают количество свя-

занного йода. Содержание инвертного сахара находят из расчета, что 1 см³ 0,0323 н. раствора йода соответствует 1 мг инвертного сахара.

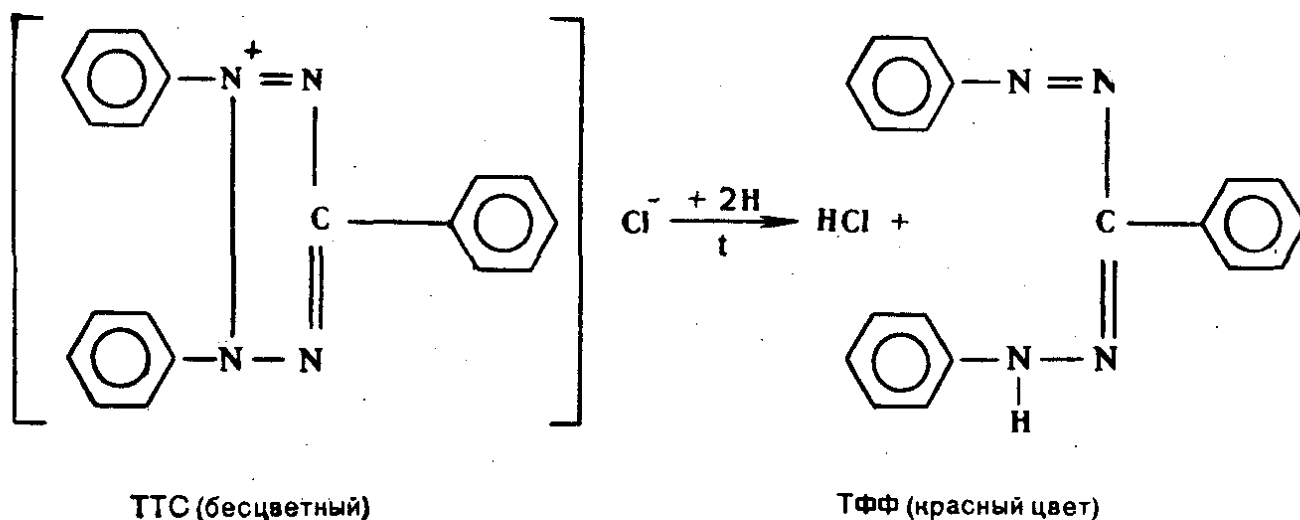
Фотометрические методы

Фотометрические методы определения редуцирующих веществ менее трудоемки и непродолжительны, чем медно-щелочные методы, поэтому в литературе они получили название методов ускоренного определения редуцирующих веществ.

Методы основаны на реакциях образования редуцирующими сахарами с рядом органических веществ окрашенных соединений. Измерив интенсивность окраски полученного раствора, по калибровочной кривой находят содержание редуцирующих веществ в исследуемой пробе.

Известно много химических реагентов, дающих окрашенные соединения с редуцирующими сахарами. Однако только часть из них может быть использована для фотометрических определений редуцирующих веществ. На применении некоторых динитросоединений основан ряд методов определения содержания редуцирующих веществ в продуктах сахарного производства. Все они основаны на окислении сахаров в щелочной среде при нагревании, т. е. стехиометрическая зависимость между реагирующими соединениями отсутствует. Кроме того, в образовании окрашенных соединений участвуют не только моносахариды, но и вещества, содержащие карбонильную группу. Поэтому фотометрическими методами определяется также суммарное содержание редуцирующих веществ в пересчете на инвертный сахар.

ТТС-метод. Каррузерсом разработан метод определения редуцирующих сахаров, основанный на применении хлорида 2, 3, 5-трифенилтетразола (ТТС). Последний при нагревании в щелочной среде под действием редуцирующих веществ восстанавливается в трифенилформазан (ТФФ), представляющий собой осадок ярко-красного цвета:



Осадок растворяют в подкисленном пропаноле и измеряют оптическую плотность полученного раствора при $\lambda=480$ нм. Зная ее величину, по калибровочной кривой находят содержание редуцирующих веществ.

Для определения редуцирующих веществ по ТТС-методу необходимы следующие реактивы:

1%-ный раствор ТТС в 0,005 н. растворе HCl. Получают раствор путем растворения 5 г ТТС, 5 г трилона Б и 2,5 м³ 1 н. раствора HCl в колбе вместимостью 500 мл с доведением объема водой до метки. Этот раствор можно хранить в течение недели;

0,5 н. раствор NaOH (20 г NaOH в 1 л воды);

подкисленный раствор изопропанола для растворения осадка. Получают смешиванием 1 л изопропанола, 200 см³ дистиллированной воды и 10 см³ концентрированной HCl;

0,015%-ный раствор инвертного сахара (0,075 г глюкозы и 0,075 г фруктозы в 1 л);

рабочий раствор ТТС получают смешиванием 0,5 н. раствора NaOH и 1%-ного ТТС в 0,005 н. растворе HCl в соотношении 1:1. Раствор устойчив в течение 8 ч.

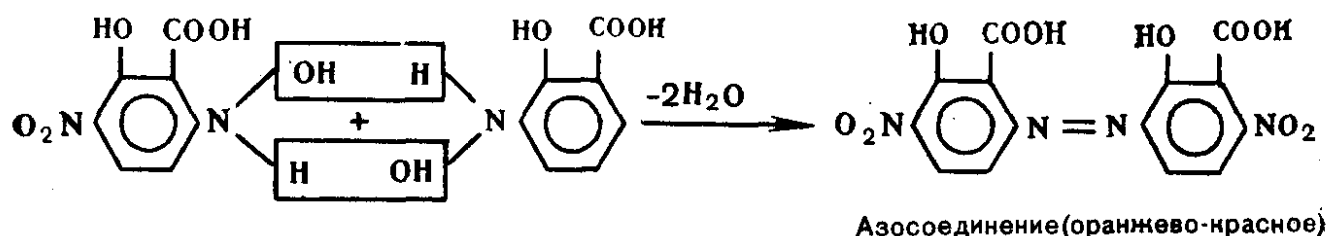
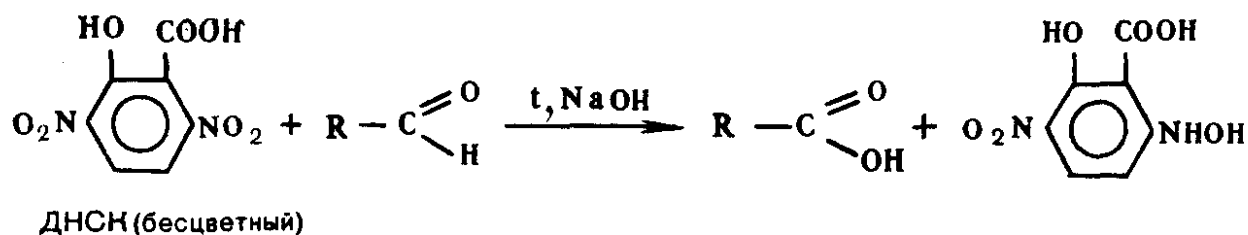
По методике, разработанной в ГДР, определение редуцирующих веществ проводят путем измерения окраски раствора на приборе Спекол. Для этого в пробирку помещают 2 мл исследуемого раствора и добавляют 1 мл рабочего раствора ТТС. Смесь тщательно перемешивают, пробирку закрывают резиновой пробкой и помещают на 5 мин на кипящую водяную баню. После этого пробирку с раствором охлаждают до 20°C и добавляют 15 мл подкисленного раствора изопропанола. Смесь после растворения осадка фотометрируют при $\lambda=480$ нм в кювете длиной 1 см, используя в качестве раствора сравнения дистиллированную воду.

Между содержанием редуцирующих веществ и величиной оптической плотности окрашенного раствора в методе ТТС существует линейная зависимость только для небольшого интервала концентрации. Для построения калибровочной кривой берут 0,4; 0,5; 0,7; 0,8 и 0,9 см³ (соответственно 0,060; 0,075; 0,090; 0,105; 0,120; 0,135 мг) раствора инвертного сахара. Раствор инвертного сахара помещают в пробирку, затем в нее добавляют такое количество воды, чтобы объем смеси был равен 2 см³. После этого анализ проводят, как и в рабочем опыте. Измерив величину оптической плотности, строят калибровочную кривую.

Навеска продукта берется из расчета, чтобы 2 см³ раствора, используемых для определения, содержали 2—3 мг редуцирующих веществ. Например, при анализе мелассы берут навеску 1 г и растворяют ее в 100 см³ воды; для сиропа навеска равна 2—5 г в 200—250 см³ воды. ТТС-метод позволяет определять содержание редуцирующих веществ в продуктах, если оно выше 0,01%.

Ускоренный метод ВНИИСПа (ДНСК-метод). Метод основан на использовании 3,5-динитросалициловой кислоты (ДНСК), относящейся к ароматическим нитросоединениям, при восстановлении которых в нейтральной или щелочной среде образуются окрашенные азосоединения. При этом обе нитрогруппы в ДНСК в равной мере могут восстанавливаться до гидроксиминовой группы.

В общем виде восстановление ДНСК в нейтральной или щелочной среде соединениями с карбонильной группой можно представить схемами:



Примерно так же протекает и восстановление 3,6-динитрофталевой кислоты (ДНФ) с образованием окрашенного соединения; на измерении интенсивности окраски которого основан метод Эммериха.

Определение по методу ВНИИСПа проводят по следующей методике. В пробирку с притертой стеклянной пробкой (можно и с резиновой) переводят при помощи пипетки 2 см³ анализируемого раствора, добавляют 2 см³ 1%-ного раствора ДНСК. Смесь в пробирке тщательно перемешивают горизонтальными встряхиваниями. Одновременно готовят раствор сравнения, для чего в такую же пробирку пипеткой добавляют 2 см³ дистиллированной воды и 2 см³ 1%-ного раствора ДНСК. Смесь взбалтывают горизонтальными движениями. Обе пробирки закрывают пробками и помещают в кипящую водяную баню с ложным дном на 5 мин. Затем их вынимают из кипящей водяной бани и охлаждают в холодной проточной воде до 20°C (в процессе охлаждения пробки приоткрывают 2—3 раза во избежание присасывания их). После этого в пробирки добавляют по 20 см³ дистиллированной воды, снова закрывают каждую своей пробкой и тщательно перемешивают содержимое.

Измерение оптической плотности окрашенного исследуемого раствора проводят на фотоэлектрическом цветомере А1-ЕЦ2-2

(или фотоколориметре другого типа) в кювете длиной 1 см при $\lambda=490$ нм. Раствором сравнения служит раствор в пробирке, в которую вместо исследуемого раствора было помещено 2 см³ дистиллированной воды.

Из измеренной величины D вычитают величину 0,022 (поправка на окисление сахарозы), получая расчетную оптическую плотность D_p ($D_p = D - 0,022$). Пользуясь полученной величиной D_p , по калибровочной кривой находят содержание редуцирующих веществ (в мг/мл), а затем рассчитывают их процентное содержание в анализируемом продукте.

Для построения калибровочной кривой используют 0,1%-ный раствор инвертного сахара, для чего из этого раствора вначале готовят рабочие растворы с содержанием 0,08; 0,1; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35; 0,40; 0,45; 0,50; 0,55 и 0,60 мг инвертного сахара в 1 см³. Рабочие растворы можно готовить в пробирках, беря в каждую из них соответственно 0,8; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5 и 6,0 см³ 0,1%-ного раствора инвертного сахара и добавляя дистиллированную воду из расчета, чтобы объем раствора был равен 10 см³.

Приготовленные таким образом рабочие растворы служат для получения окрашенных растворов по описанной выше методике. Оптическую плотность окрашенного раствора измеряют на фотоэлектроколориметре в кювете длиной 1 см при $\lambda=490$ нм. На основании полученных данных строят калибровочную кривую — зависимость оптической плотности от концентрации инвертного сахара.

Для определения содержания редуцирующих веществ в отдельных продуктах сахарного производства ускоренным методом ВНИИСПа отвешивают с точностью до 0,002 г 50 г сока II сатурации, 10 г сиропа, 2 г мелассы или других продуктов. Навеску количественно переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 9 мл смешанного свинцового осветлителя (смесь свинцового уксуса и 25%-ного раствора нейтрального уксусного свинца в соотношении 5 : 4 по объему) и доводят объем до метки. После перемешивания содержимое колбы выливают в химический стакан вместимостью 150 см³ и при помощи мерки диаметром 20 мм и высотой 22 мм добавляют предварительно отмытый и высушенный активный уголь для удаления красящих веществ, мешающих определению редуцирующих веществ. Смесь в стакане перемешивают в течение 20 с стеклянной палочкой и фильтруют через двойной бумажный фильтр. Для анализа берут 2 см³ фильтрата и определяют содержание редуцирующих веществ по описанной методике.

При определении редуцирующих веществ в свекле и свекловичной стружке на тарированном листке кальки взвешивают 52 г свекловичной каши или стружки, переносят ее в сосуд размельчителя тканей свеклы (РТС-2М), добавляют пипеткой

для отмеривания жидкости при определении содержания сахара в свекле $356,4 \text{ см}^3$ (два объема по $178,2 \text{ см}^3$) разбавленного смешанного свинцового осветлителя (25 см^3 на 1000 см^3) и разрывают листок кальки на мелкие кусочки. Сосуд с содержимым устанавливают в гнездо аппарата РТС-2М, опускают корпус размельчителя и, включив прибор, в течение 1 мин проводят предварительное измельчение при напряжении 130 В, а затем в течение 3 мин окончательно при 220 В. Содержимое сосуда фильтруют через бумажный фильтр.

Для определения содержания редуцирующих веществ берут 2 см^3 фильтрата и проводят анализ по описанной методике. Из величины оптической плотности вычитают поправку, равную 0,022, и находят величину расчетной D_p . На основании ее по калибровочной кривой определяют количество редуцирующих веществ в фильтрате ($g, \text{ мг/см}^3$). Содержание редуцирующих веществ в свекле (в % к массе свеклы)

$$PB_c = 0,769 g. \quad (16)$$

Хроматографические методы

Рассмотренные методы позволяют определить лишь суммарное количество редуцирующих веществ, основную массу которых составляет смесь моносахаридов. Качественный и количественный анализ смеси моносахаридов может быть проведен с помощью бумажной и тонкослойной хроматографии, которая по сравнению со многими другими методами анализа обладает высокой чувствительностью. Этими методами можно определить 10—20 мкг вещества с точностью до 5—7 %.

При количественном анализе смеси моносахаридов методами бумажной или тонкослойной хроматографии на стартовую линию наносят в виде пятна или полосы точный объем раствора пробы продукта известной концентрации. При этом в наносимой пробе должно содержаться не менее 20 мкг определяемого моносахарида. Хроматографическое разделение сахаров можно проводить методами нисходящей или восходящей хроматографии. При нисходящей одномерной хроматографии обычно применяют систему растворителей *n*-бутанол — уксусная кислота — вода в соотношении 4 : 1 : 5, при восходящей хроматографии — смесь *n*-бутанол — этанол — вода в соотношении 40 : 11 : 19. Хорошие результаты получаются при разделении сахаров с использованием системы этилацетат — уксусная кислота — вода (9 : 2 : 2).

Для качественного определения сахаров высушенные хроматограммы обрабатывают растворами проявителей. Альдозы проявляют анилинфталатным или анилиндифенилфосфатным реактивом, кетозы — раствором мочевины. Для количественного опре-

деления проводят элюирование сахара из пятна. В полученном элюате после проведения соответствующей цветной реакции, например с антроновым реагентом, спектрофотометрическим методом определяют содержание сахара.

При применении этого метода на хроматограмму наносят стандартный раствор и раствор пробы. После получения хроматограммы ее разрезают на полосы и обрабатывают проявителем полосы со стандартом. Из необработанной полосы с пробой вырезают зону с компонентом пробы и проводят элюирование компонента дистиллированной водой.

Недостатками хроматографических методов являются их продолжительность и невысокая точность определения, поэтому они применяются главным образом для исследовательских целей.

§ 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАФФИНОЗЫ

В сахарной свекле и продуктах ее переработки содержится трисахарид раффиноза. В технологическом процессе она не удаляется и накапливается в мелассе. Ее содержание в свекле и продуктах ее переработки зависит от климатических условий выращивания и в отдельные годы может колебаться довольно значительно. Так, в мелассе содержание раффинозы колеблется от 0,2 до 1%. Величина удельного вращения раффинозы $[\alpha]_D^{20} = +123,1^\circ$, т. е. примерно в 2 раза больше, чем сахарозы. При наличии 0,5% раффинозы в мелассе содержание сахарозы в ней, определенное поляриметрическим методом, будет примерно на 1% выше, т. е. погрешность довольно значительная. В этой связи определение количества раффинозы и корректировка содержания сахарозы в мелассе с учетом количества раффинозы имеют важное значение для выяснения истинного содержания сахара в мелассе и при учете продуктов сахарного производства. Этим и объясняется тот факт, что в сахарном производстве разработке методов определения раффинозы всегда придавалось важное значение. Известно много методов ее определения (разные модификации поляриметрического метода в сочетании с кислотным и ферментативным или обоими методами гидролиза, хроматографические и др.), однако все они недостаточно точны, требуют много времени.

В последние годы разработан ряд методов ферментативного определения раффинозы, позволяющих получить надежные данные о содержании ее в продуктах сахарного производства. Эти методы основаны на определении галактозы, получаемой при гидролизе раффинозы. Среди них наиболее экспрессным является метод спектрофотометрического определения галактозы при ферментативном ее окислении по количеству восстановленной формы β -никотинамидаденин-динуклеотида (NADH).

Метод заключается в том, что раффинозу, содержащуюся в

продукте, вначале расщепляют при pH 4,6 с помощью α -галактозидазы на галактозу и сахарозу. Затем галактозу окисляют β -галактозодегидрогеназой при pH 8,6 в присутствии окисленной формы β -никотинамидаденин-динуклеотида (NAD^+). При этом образуется галактуроновая кислота и NAD^+ превращается в свою восстановленную форму NADH , которая имеет максимум поглощения света при $\lambda = 365$ нм. По величине поглощения света NADH при $\lambda = 365$ нм судят о количестве галактозы, которое затем пересчитывают на раффинозу.

При определении раффинозы ферментативным методом необходимы следующие реактивы:

буферный раствор с pH 4,6. Его получают, смешивая 6,7 см³ 2 н. раствора NaOH , 13,5 см³ 1 н. раствора уксусной кислоты и 180 см³ дистиллированной воды;

раствор α -галактозидазы (5 мг/см³). Раствор при температуре 4°C может храниться в течение года;

трисбуфер с pH 8,6. Для этого 40,38 г трисбуфера растворяют в почти 500 см³ дистиллированной воды. Затем с помощью 2 н. раствора HCl устанавливают pH раствора равным 8,6 и доводят объем до 1000 см³;

раствор NAD^+ . 50 г NAD^+ растворяют в 5 см³ бидистиллированной воды. При температуре 4°C раствор устойчив в течение 4 нед;

β -галактозодегидрогеназа. Используется в виде раствора концентрацией 5 мг/см³. Раствор при температуре 4°C устойчив в течение одного года.

При определении в кювету длиной 0,5 см помещают 0,2 см³ исследуемого раствора, 0,5 см³ буферного раствора и 0,02 см³ раствора α -галактозидазы. Смесь перемешивают и выдерживают при температуре около 20°C в течение 1 ч. Затем в смесь добавляют 0,1 см³ раствора NAD^+ и 2,2 см³ трисбуфера. Полученную смесь хорошо перемешивают и измеряют на спектрофотометре ее оптическую плотность D_1 при $\lambda = 366$ нм. После этого к смеси добавляют 0,02 см³ раствора β -галактозодегидрогеназы и через 30 мин снова измеряют оптическую плотность D_2 .

В качестве раствора сравнения служит раствор, получаемый по такой же методике с той лишь разницей, что вместо 0,2 см³ исследуемого раствора берется дистиллированная вода. По разности $D_2 - D_1$, пользуясь калибровочной кривой, находят количество раффинозы в исследуемом растворе, а затем в анализируемом продукте.

При определении содержания раффинозы в продуктах сахарного производства их необходимо предварительно осветлить. Для этого используют раствор, получаемый смешиванием трех частей нейтрального ацетата свинца, одной части основного ацетата свинца и десяти частей воды или же реактив Карреса. Последнее предпочтительнее, так как он не осаждает раффино-

зу и при его использовании не нужно удалять из раствора ионы свинца.

Для определения берут навеску 5 г мелассы (с точностью до 0,002 г) и переводят ее примерно 50 см³ нагретой до 60°C дистиллированной водой в мерную колбу вместимостью 100 см³. Полученный раствор затем осветляют, добавляя по 1 см³ растворов I и II Карреса. Объем раствора в колбе доводят до метки и фильтруют через бумажный фильтр. Полученный фильтрат используют для определения содержания раффинозы.

Стандартное отклонение при определении раффинозы этим методом составляет примерно 3 мг/кг при содержании ее в продукте 50—500 мг/кг.

§ 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

В соке сахарной свеклы около 50% растворимых ее несاهаров составляют азотсодержащие вещества. Последние представляют собой сложную смесь, состоящую из белков, аминокислот, амидов кислот, азотистых оснований, солей аммония и нитратов.

В процессе производства сахара удаляется лишь часть азотистых веществ. Из них в процессе известково-углекислотной очистки практически полностью удаляются белки, составляющие 55—60% азотистых веществ. Амиды кислот (аспарагин и глутамин) разлагаются на дефекосатурации и в выпарной установке с образованием аммиака и аминокислот. Разложение амидов на выпарной станции приводит к падению щелочности сока, увеличению содержания солей кальция и повышению цветности продуктов, которые затем накапливаются в мелассе, увеличивая содержание сахара в ней. Азотистые основания, нитраты и нитриты в процессе производства не изменяются, переходят в мелассу и увеличивают содержание сахара в ней.

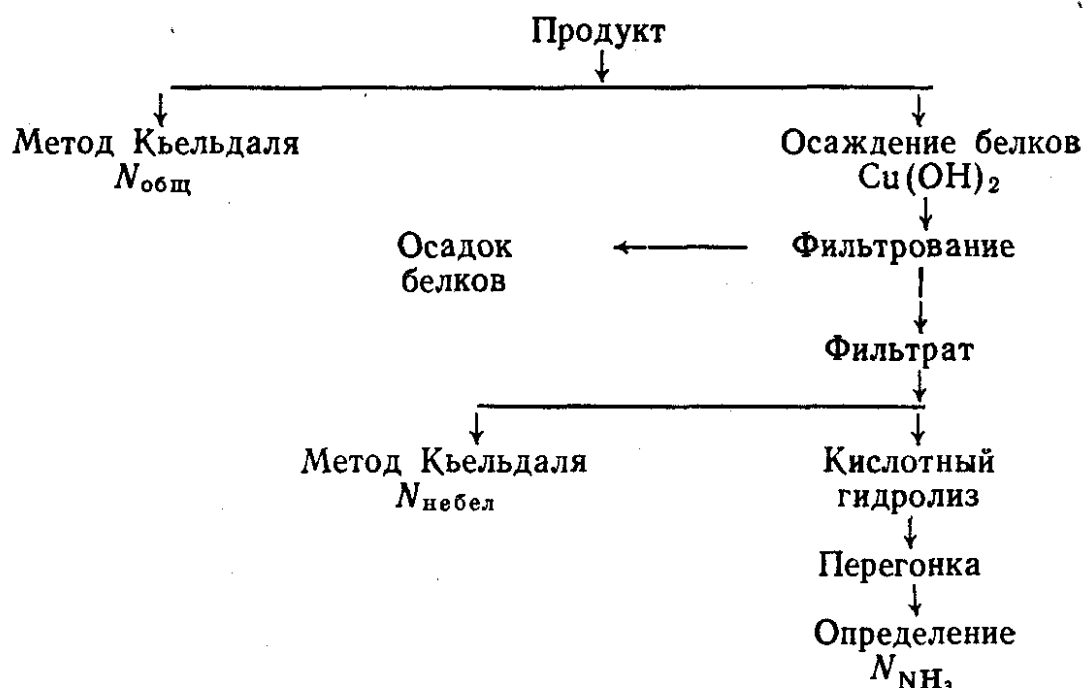
Контроль содержания отдельных групп азотистых веществ в сырье и продуктах его переработки имеет важное значение для правильного ведения процесса и снижения содержания сахара в мелассе. О содержании отдельных групп азотистых веществ в сырье и продуктах сахарного производства судят по количеству определяемого в них азота.

С технологической точки зрения в сахарном производстве различают (по Андрлику) общий, неудаляемый (вредный) и удаляемый (безвредный) азот. К общему азоту ($N_{\text{общ}}$) относят весь азот, содержащийся в продукте во всех его формах. Безвредным считается азот, удаляемый из соков в процессе производства: белковый азот ($N_{\text{бел}}$), который удаляется с фильтрационным осадком; аммиачный и амидной группы (половина амидного азота) (N_{NH_3}), улетучивающийся при разложении солей аммония. Остальной азот, т. е. азот аминокислот, бетаина и

других азотистых оснований, в технологическом процессе не удаляется и поэтому считается вредным ($N_{\text{вред}}$).

Определение отдельных видов азота в продуктах сахарного производства базируется на методе Кьельдаля и кислотном гидролизе солей аммония и амидов с последующей дистилляцией выделившегося при гидролизе аммиака.

Схема анализа продуктов сахарного производства при определении отдельных видов азота



Определив содержание отдельных видов азота по этой схеме, можно найти количество белкового и вредного азота:

$$N_{\text{бел}} = N_{\text{общ}} - N_{\text{небел}};$$

$$N_{\text{вред}} = N_{\text{небел}} - N_{\text{NH}_3}.$$

В свекле и продуктах сахарного производства значительную часть вредного азота составляют аминокислоты, главным образом α -аминокислоты. Определение суммы аминокислот или азота α -аминокислот, так называемого α -аминного азота, позволяет получить представление о количестве вредного азота в сырье и продуктах его переработки. Для определения α -аминного азота используют фотометрические методы, выполнение которых не требует много времени.

Метод Кьельдаля

В основе метода лежат мокрое разложение исследуемой пробы и определение количества образующегося при этом аммиака, которое затем пересчитывается на содержание азота.

Разложение проводят при помощи концентрированной серной кислоты в присутствии катализатора (соединений Cu , Hg , Se

или их смеси) путем нагревания смеси с добавлением K_2SO_4 , повышающего температуру кипения жидкости.

Серная кислота при разложении действует как дегидратирующий агент и окислитель: $H_2SO_4 \rightarrow H_2O + SO_2 + O$. В процессе разложения пробы происходит разрушение азотистых органических соединений, причем за счет содержащегося в них азота (за исключением улетучивающихся нитратов и нитритов) образуется NH_3 , который связывается серной кислотой в виде бисульфата аммония. Последний имеет температуру кипения $490^\circ C$, т. е. более высокую, чем температура кипения при сжигании пробы в присутствии серной кислоты (около $400^\circ C$), поэтому он не улетучивается. При сжигании улетучиваются диоксид углерода и вода, образующиеся в результате окисления органических соединений, содержащих С и Н. По окончании мокрого разложения исследуемой пробы из охлажденного раствора после его подщелачивания отгоняют с водяным паром аммиак, образующийся из соли аммония. Аммиак поглощается титрованным раствором серной кислоты, который берется в таком количестве, чтобы аммиак нейтрализовал только часть кислоты.

Оттитровывая щелочью избыток кислоты, находят сначала количество выделившегося аммиака, а затем количество азота. Мокрое разложение (сжигание) образца производят в колбе Кьельдаля. Она представляет собой круглодонную колбу из тугоплавкого стекла с широким и длинным горлышком. Такая конструкция колбы позволяет избежать механических потерь образца в результате вспенивания и разбрызгивания при его сжигании. Пена обычно образуется на первой стадии разложения органических веществ вследствие выделения газов, а разбрызгивание начинается позднее, когда раствор становится более концентрированным.

Разложение обычно начинают при комнатной температуре, затем температуру постепенно повышают. Нагревание образца можно время от времени прерывать, убирая из-под колбы Кьельдаля газовую горелку. Для уменьшения вспенивания жидкостей к ним добавляют вещества, препятствующие образованию пены, например парафин или силиконовые масла.

При анализе жидких продуктов, например соков, к навеске продукта в колбе Кьельдаля добавляют две капли концентрированной кислоты, кусочек парафина для подавления пенообразования и проводят сгущение навески до сиропообразной массы.

Для определения азота по Кьельдалю берут навеску продукта, содержащую 15—30 мг азота. Эту навеску помещают в колбу Кьельдаля вместимостью 300 см^3 , добавляют концентрированную серную кислоту (плотность 1,84) из расчета, чтобы на каждый грамм сухого вещества навески приходилось не менее 10 см^3 кислоты. При этом необходимо следить за тем, чтобы на горлыш-

ке колбы не оставался продукт. Прилипшие частички смывают при внесении серной кислоты. Если этого не сделать, то их трудно будет сжечь. После этого в колбу Кьельдаля прибавляют на кончике ножа селен или оксид меди и K_2SO_4 (примерно 3 г на каждые 10 см³ серной кислоты). Колбу со смесью осторожно нагревают на сетке, регулируя нагревание таким образом, чтобы массу не выбросило из колбы вследствие ее вспучивания выделяющимися газами. После прекращения вспучивания массы нагревание усиливают и делают его таким, чтобы оно обеспечивало непрерывное, но не слишком бурное кипение, так как иначе серная кислота будет быстро выпарена. В процессе кипячения колбу следует установить в наклонное положение, при котором ее длинное горло меньше нагревается и служит в качестве воздушного холодильника для конденсации паров серной кислоты. Сжигание должно обязательно проводиться в вытяжном шкафу.

Во время сжигания нужно периодически поворачивать колбу, чтобы капли кислоты смывали обугленную массу с ее стенок. Продолжительность сжигания составляет обычно около 2 ч. Сжигание заканчивают, когда жидкость в колбе станет прозрачной или светло-зеленой. Поскольку бетаин разлагается гораздо медленнее других азотсодержащих соединений при определении общего азота в продуктах, содержащих повышенные количества бетаина, например в мелассе, жидкость после того, как она станет прозрачной, кипятят еще примерно в течение 30 мин. После окончания сжигания колбу с жидкостью охлаждают на воздухе до комнатной температуры и приступают к определению аммиака, используя установку, изображенную на рис. 26.

Для определения содержимое колбы Кьельдаля переводят в перегонную колбу 1 вместимостью 500 см³. При этом колбу Кьельдаля ополаскивают несколько раз дистиллированной водой с таким расчетом, чтобы объем жидкости в перегонной колбе был равен 200—250 см³. Перед нейтрализацией раствора в перегонной колбе в приемник 5 отмеривают 30—50 см³ 0,1 н. раствора серной кислоты с известным титром

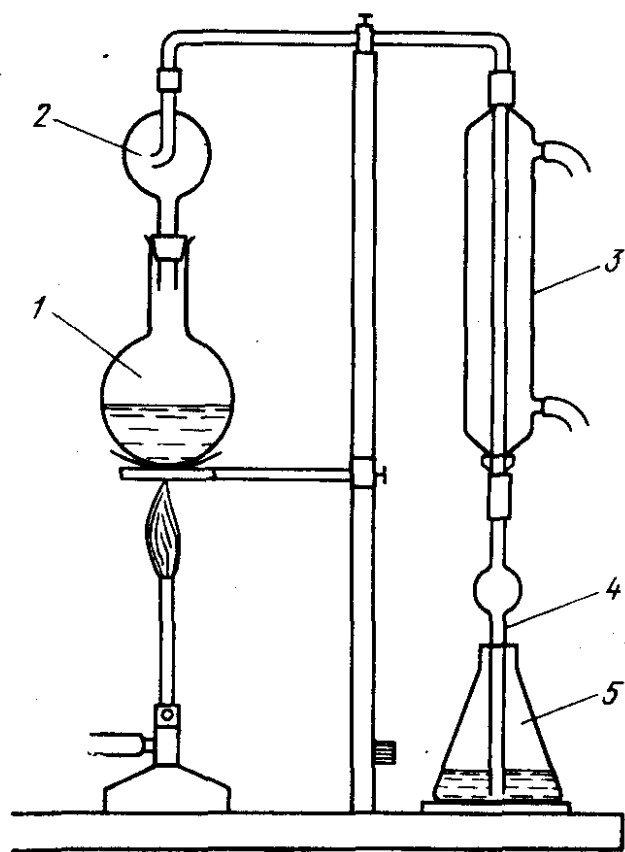


Рис. 26. Установка для перегонки аммиака:

1 — перегонная колба; 2 — каплеулавливатель; 3 — холодильник; 4 — отводная труба с расширением; 5 — приемник

и устанавливают его так, чтобы отводная труба 4 своим нижним концом была опущена на 2—3 мм ниже уровня кислоты в приемнике.

Для проведения нейтрализации серной кислоты и получения щелочной реакции в перегонную колбу, помещенную в сосуд с холодной водой, осторожно вливают 35—40%-ный раствор гидроксида натрия из расчета 40 см³ раствора на каждые 10 см³ серной кислоты, взятой для сжигания. Раствор щелочи следует приливать постепенно по стенке, чтобы исключить потери аммиака при нейтрализации. Признаком нейтрализации жидкости служит ее посинение или выпадение зеленовато-сероватого осадка гидроксида меди, а при сжигании с селеном — покраснение жидкости при прибавлении нескольких капель раствора фенолфталеина. После нейтрализации прибавляют еще 10—15 см³ гидроксида натрия и кусочки цинка¹ для поддержания равномерного, без толчков, кипения. Колбу быстро присоединяют к каплеулавливателю и начинают перегонку.

Во время перегонки в перегонной колбе необходимо поддерживать равномерное кипение, так как при охлаждении в ней образуется вакуум и жидкость из приемника может попасть в колбу. Перегонку заканчивают тогда, когда будет отогнано примерно 100 см³ воды, а в приемнике собрано 120—150 см³ жидкости. В конце отгонки отводную трубку можно держать не в титрованной кислоте, а над ней, опустив вниз приемник.

Для установления окончания перегонки берут каплю дистиллята из отводной трубки, предварительно обмыв ее конец водой, на красную лакмусовую бумагу. Если бумага не изменит окраски, значит, весь аммиак отогнан и перегонку прекращают. После окончания перегонки в приемник добавляют три-четыре капли раствора индикатора метилового красного или метилового оранжевого и избыток кислоты оттитровывают 0,1 н. раствором гидроксида натрия. Применять в этом случае в качестве индикатора фенолфталеин нельзя, так как возможно частичное улетучивание аммиака из раствора. По разнице между количеством кислоты, помещенным в приемник, и количеством щелочи, пошедшим на титрование, находят количество кислоты, нейтрализованное аммиаком, а затем рассчитывают количество азота.

Определение общего азота. При определении берут навески: для свеклы 10 г каши, для диффузионного сока 15 г, для сатурационного сока 25 г, для сиропа, утфелей и оттеков 5 г, для мелассы 2—2,5 г. Сжигание проводят в колбе Кьельдаля вместимостью 300 см³. Навески исследуемых продуктов следует переводить в колбу Кьельдаля так, чтобы продукт не пристал к ее

¹ При взаимодействии цинка со щелочью образуются цинкат и водород, который способствует перемешиванию раствора и устранению тем самым его перегрева, приводящего к образованию толчков во время кипения.

горлышку. Этого можно добиться, если точную навеску устанавливать по разности массы, например, стаканчика с продуктом до и после его переноса в колбу Кьельдаля или путем взвешивания густых и сыпучих продуктов в гильзах (кулечках), сделанных из кальки.

Соки перед сжиганием необходимо сгустить до сиропа. Для этого пробу в колбе Кьельдаля подкисляют несколькими каплями концентрированной серной кислоты для предотвращения улетучивания аммиака, добавляют кусочек парафина для уменьшения вспенивания и проводят удаление влаги при нагревании. После сгущения пробы колбу Кьельдаля с содержимым необходимо охладить и только после этого добавлять для сжигания концентрированную серную кислоту. Для сжигания указанных выше навесок отдельных продуктов рекомендуется брать 30 см³ концентрированной серной кислоты. Сжигание, перегонку аммиака и его определение проводят по описанной выше методике.

Исходя из того, что 1 см³ нейтрализованной кислоты соответствует 0,0014 г азота (14/1000 · 10), содержание общего азота (в % к массе анализируемого продукта)

$$N_{\text{общ}} = \frac{0,0014 (V_0 - V_1)}{g} 100, \quad (17)$$

где V_0 — количество 0,1 н. раствора кислоты, взятое для поглощения аммиака, см³; V_1 — количество 0,1 н. раствора щелочи, пошедшее на нейтрализацию остатка кислоты по окончании перегонки, см³; g — навеска исследуемого продукта, г.

Определение небелкового азота. Как и общий азот, небелковый азот определяют методом Кьельдаля, но в растворе исследуемого продукта после осаждения белков и отделения их фильтрованием. Осаждение белков из раствора проводится при помощи гидроксида меди, образующегося при смешивании сульфата меди и гидроксида натрия, и алюмокалиевых квасцов. Образовавшийся осадок белков отделяют фильтрованием. В полученном фильтрате определяют содержание небелкового азота. При определении небелкового азота в свекле навеску 100 г свекловичной каши переводят в колбу вместимостью 503 см³ с расширенным горлом (поправка на объем осадка). Если нет колбы такой вместимости, берут колбу вместимостью 500 см³ или другого объема, изменяя соответственно величину навески по формуле $100 \cdot 500 / 503 = 99,4$ г. Навеску переводят в колбу, доливают дистиллированную воду примерно до 0,7 объема, нагревают в течение 30 мин при температуре 80—85°C, добавляют по 50 см³ реактивов Беренштейна I (60 г CuSO₄ в 1 л) и II (12,5 г NaOH в 1 л)¹, а также 10 см³ насыщенного на холоде раствора алюмо-

¹ При добавлении к исследуемому раствору реактивов Беренштейна I и II образуется гидрат оксида меди, который осаждает белки. Некоторый

калиевых квасцов. Объем колбы доводят дистиллированной водой до метки. Раствор перемешивают и нагревают еще 30 мин при температуре 80—85°C, охлаждают, снова доводят объем до метки и фильтруют через бумажный фильтр.

100 см³ фильтрата прозрачного синего цвета, соответствующие 20 г свеклы, переводят в колбу Кьельдаля, подкисляют несколькими каплями концентрированной серной кислоты и сгущают до сиропа кипячением. Колбу при этом устанавливают на асбестовый картон, в котором вырезано круглое отверстие диаметром, несколько меньшим диаметра колбы. После окончания сгущения в колбу прибавляют 30—40 см³ концентрированной серной кислоты, 0,01 г селена (при отсутствии селена добавляют около 0,5 г оксида меди), 10 г K₂SO₄ и проводят определение азота по Кьельдалю.

При определении небелкового азота в соках (диффузионном, II сатурации) берут 75 см³ сока, переводят в колбу вместимостью 250 см³, добавляют по 75 см³ раствора сульфата меди (60 г в 1 л) и гидроксида натрия (12,5 г NaOH в 1 л), а также 10 см³ насыщенного на холоде раствора алюмокалиевых квасцов. Раствор доводят до метки, перемешивают, фильтруют и отбирают 100 см³ фильтрата для определения азота по методу Кьельдаля.

Сироп, оттеки, утфели и мелассу вначале разбавляют в соотношении 1 : 5 и затем уже в разбавленном растворе, как и в соке, определяют содержание небелкового азота.

По разности между общим и небелковым азотом находят белковый азот. Для определения белков найденное содержание белкового азота умножают на переводной коэффициент 6,25, который получен из расчета, что в белке в среднем содержится 16% азота.

Определение аммиачного и половины амидного азота

В основе определения лежит гидролиз солей аммония и амидов в кислой среде с отщеплением NH₃, который проводится в растворах, из которых удалены белки. Образовавшийся в результате гидролиза NH₃ перегоняют в приемник с титрованной кислотой и затем обратным титрованием находят его количество.

Выделяющийся при кислотном гидролизе аммиак азотсодержащих соединений часто называют как амидно-аммиачный или аммиачный и амидный. Это не совсем верно, потому что в условиях кислотного гидролиза амидов, проводимого в целях выделения NH₃, происходит отщепление только амидной группы, ко-

избыток сульфата меди, остающийся в растворе после смешивания обоих реактивов, необходим для более полного осаждения белков и предупреждения пептизации их осадка за счет действия иона SO₄²⁻.

торая составляет половину азота, содержащегося в молекуле амида.

При определении аммиачного и половины амидного азота для анализа берут такой же объем того же раствора, что и при определении небелкового азота, т. е. фильтрата, полученного после отделения белков. Например, при определении аммиачного и половины амидного азота в свекле берут 100 см³ фильтрата прозрачного синего цвета, соответствующие 20 г сахарной свеклы.

Далее 100 см³ фильтрата переводят в колбу вместимостью 500 см³, прибавляют 1 см³ концентрированной серной кислоты, отмечают уровень жидкости в колбе и подсоединяют обратный холодильник. (В качестве холодильника можно использовать стеклянную трубку диаметром 8 мм и длиной 1 м, вставленную в пробку колбы). Смесь кипятят в течение 2 ч. После 2 ч гидролиза раствор охлаждают, прибавляют около 100 см³ дистиллированной воды и несколько капель фенолфталеина и нейтрализуют, добавляя около 5 г MgO до явно щелочной реакции. После этого аммиак отгоняют в коническую колбу с 20—30 см³ 0,1 н. раствора серной кислоты. Избыток кислоты оттитровывают в присутствии метилового красного или метилового оранжевого 0,1 н. раствором гидроксида натрия.

Содержание аммиачного и половины амидного азота (NH₃) вычисляют по той же формуле, что и содержание общего азота. Разность между содержанием $N_{\text{небел}}$ и N_{NH_3} дает содержание вредного азота.

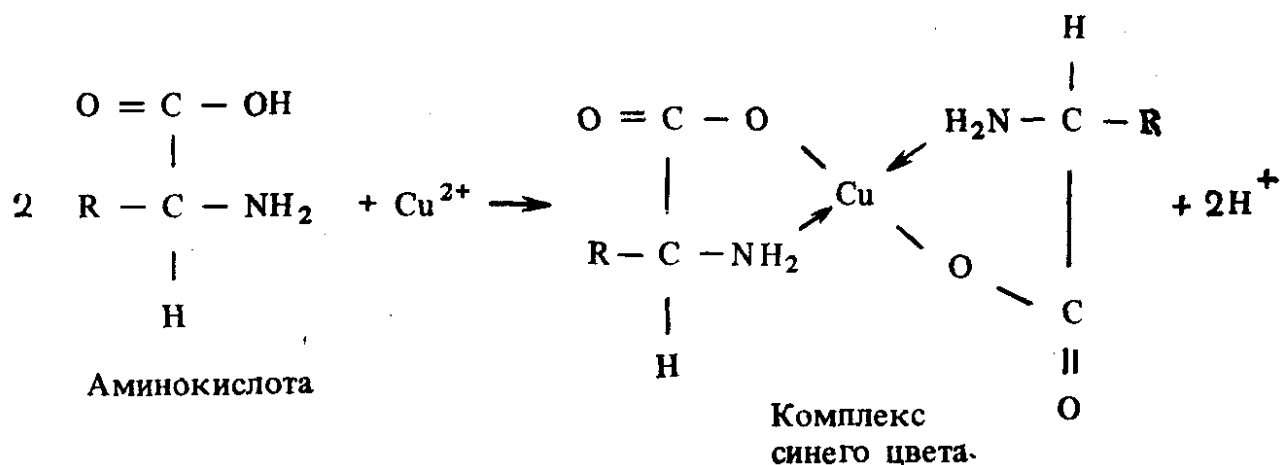
Пересчет $N_{\text{небел}}$ и N_{NH_3} на азотистые вещества затруднен из-за сложной смеси этих азотистых веществ. П. М. Силин отмечает, что для этих азотистых веществ переводной коэффициент должен быть выше, чем для белков, и его примерная величина равна 8,5.

Фотометрический метод определения α-аминного азота

Содержание вредного (неудаляемого) азота в сахарной свекле зависит главным образом от количества вносимых в почву удобрений и климатических условий в вегетационный период.

Количество вредного азота в свекле является одним из показателей ее качества для прогнозирования потерь сахара в меласе, а также протекания технологических процессов, в частности падения щелочности в выпарной установке, содержания солей кальция в продуктах сахарного производства. Для определения вредного азота В. Станек и П. Павлас разработали простой колориметрический экспресс-метод, основанный на визуальном

сравнении с эталонами $[\text{CuSO}_4 + \text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2]$ интенсивности синей окраски, получаемой при взаимодействии аминокислот с раствором, содержащим нитрат меди $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ и ацетат натрия $(\text{CH}_3\text{COONa})$. В основе метода лежит реакция образования комплексных соединений интенсивного синего цвета Cu^{2+} с α -аминокислотами и амидами:



По интенсивности окраски получаемых комплексных соединений можно судить о содержании α -аминокислот и амидов в исследуемом растворе. В сахарной свекле и продуктах ее переработки преобладают α -аминокислоты (γ -аминомасляная кислота находится в продуктах в незначительных количествах), т. е. данный метод позволяет определить содержание вредного азота в свекле.

В настоящее время определение α -аминного азота проводят путем измерения оптической плотности окраски исследуемого раствора и нахождения по калибровочной кривой его содержания.

Точность определения в значительной степени зависит от pH среды, длины волны света, при которой проводится определение оптической плотности, и количества красящих веществ, не удаленных свинцовым уксусом. Оптимальными условиями для фотометрического определения α -аминного азота являются длина волны 623 нм и pH среды 6,1—6,3. Из-за влияния красящих веществ на величину измеряемой оптической плотности раствора данный метод применим для определения α -аминного азота только в продуктах, имеющих невысокую цветность (дигерат сахарной свеклы, диффузионный и очищенный соки, сироп). Методика анализа указанных продуктов, разработанная в ГДР, позволяет проводить определение в них α -аминного азота с относительной ошибкой $\pm 0,5\%$.

Для определения α -аминного азота применяют реактив, который готовят следующим образом: 250 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворяют примерно в 400 см³ горячей воды в колбе вместимо-

стью 1 л. В колбу после охлаждения содержимого добавляют раствор, полученный путем растворения 10 г $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в примерно 200 см³ дистиллированной воды. Затем с помощью 50%-ной уксусной кислоты устанавливают рН смеси равным 6,1—6,3 и доводят объем дистиллированной водой до метки. Примерно через сутки этот раствор фильтруют и используют для анализа.

При определении содержания α -аминного азота в свекле используют дигерат, полученный способом холодного водного дигерирования (измельчение 26 г каши и 178,2 см³ свинцового уксуса в размельчителе РТС-2М) и используемый для поляриметрического анализа. При анализе диффузионного сока и сока II сатурации берут навеску их 26 г, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, раствор осветляют свинцовым уксусом, доводят до метки и фильтруют, отбрасывая первые порции фильтрата. В фильтрате определяют содержание α -аминного азота.

Для определения α -аминного азота в сиропе его навеску, равную 10—15 г, переводят в мерную колбу вместимостью 250 см³, раствор осветляют свинцовым уксусом, доводят объем до метки, фильтруют, отбрасывая первые порции фильтрата. Полученный фильтрат используют для определения α -аминного азота.

Для этого 25 см³ дигерата или фильтрата пипеткой переводят в коническую колбу вместимостью 100 см³, затем добавляют в нее пипеткой 5 см³ медьсодержащего реактива. Смесь перемешивают, выдерживают в течение 1 ч и затем измеряют оптическую плотность при $\lambda = 623$ нм в кювете длиной 5 см. В качестве раствора сравнения используют раствор, получаемый путем смешивания 25 см³ дистиллированной воды и 5 см³ медьсодержащего реактива.

Зная величину оптической плотности, по калибровочной кривой находят содержание α -аминного азота (в мг/см³) и затем рассчитывают его содержание в продукте.

Калибровочную кривую строят, используя растворы с известным содержанием глутаминовой кислоты, которые готовят из основного раствора (1,0504 г глутаминовой кислоты в 500 см³ дистиллированной воды). 1 см³ такого раствора содержит 0,2 мг α -аминного азота. Берут разные количества основного раствора, переводят в мерные колбы вместимостью 100 см³, доводят объем до метки, получая серию растворов с известной концентрацией α -аминного азота:

Объем основного раствора, см ³	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Содержание α -аминного азота, мг/см ³	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,1

Приготовленные таким образом растворы используют для получения окрашенных растворов по описанной выше методике и проводят измерение их оптической плотности. На основании полученных данных строят калибровочную кривую.

Содержание α -аминного азота (в %)

$$N_{\alpha} = \frac{aV \cdot 100}{g \cdot 1000}, \quad (18)$$

где a — содержание α -аминного азота, определенное по калибровочной кривой, мг/см³; V — объем раствора, в котором содержится исследуемая навеска пробы, см³; g — масса навески, г.

Содержание α -аминного азота (в г/100 г сахара)

$$N_{\alpha} = \frac{aV \cdot 100 \cdot 100}{g \cdot 1000 CX}, \quad (19)$$

где CX — содержание сахара, %.

Содержание α -аминного азота (в мг·экв/100 г продукта)

$$N_{\alpha} = \frac{aV \cdot 100}{g \cdot 14,008}. \quad (20)$$

Непосредственное определение α -аминного азота указанным методом в темнокрашенных продуктах (мелассе, оттеках) невозможно из-за наличия в них значительного количества красящих веществ, часть из которых не удаляется при освещении ни свинцовым уксусом, ни реактивом Герлеса. Кроме того, в оттеках и мелассе глутаминовая кислота, составляющая примерно половину всех аминокислот, находится в виде пирролидонкарбоновой кислоты, которая с ионами Cu^{2+} не дает окрашенных комплексных соединений.

П. Павлас и М. Шустерова разработали метод определения α -аминного азота, заключающийся в том, что пробу, например, мелассы вначале обугливают в присутствии концентрированной серной кислоты для разрушения красящих веществ, а затем обугленную массу нагревают в сушильном шкафу при температуре 105°C в течение 2 ч для превращения пирролидонкарбоновой кислоты в глутаминовую. После этого проводят экстрагирование обугленной массы, нейтрализацию и обесцвечивание экстракта с помощью активного угля. Полученный таким способом экстракт используют для определения α -аминного азота.

Для определения в фарфоровую чашку отвешивают 20 г мелассы, затем при перемешивании пробы туда же добавляют 10 см³ концентрированной серной кислоты. Обугленную массу растирают и затем выдерживают в сушильном шкафу при температуре 105°C в течение 2 ч. После этого в чашку добавляют немного дистиллированной воды. Полученную суспензию переводят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят объем до

метки, выдерживают 20 мин (для более полной экстракции соединений) и фильтруют. 50 см³ фильтрата (2 г мелассы) переводят в мерную колбу вместимостью 200 см³, проводят нейтрализацию раствора, добавляя соду до появления желтой окраски в присутствии в качестве индикатора метилового оранжевого. Раствор подкисляют каплей уксусной кислоты и доводят объем до метки. Полученный таким образом раствор имеет желтоватую окраску. Для обесцвечивания раствора в колбу добавляют 1 г карборафина¹, смесь перемешивают, а затем фильтруют. В фильтрате определяют содержание α -аминного азота так же, как и в дигерате свеклы и фильтратах соков.

Поскольку в оттеках и мелассе практически вся глутаминовая кислота находится в виде пирролидонкарбоновой кислоты, ее можно определить по разнице между содержанием α -аминного азота после и до гидролиза пробы. Определение α -аминного азота после гидролиза проводят по описанной выше методике.

Содержание α -аминного азота до гидролиза, т. е. α -аминного азота без учета глутаминовой кислоты, проводят следующим образом. 20 г мелассы переводят в мерную колбу вместимостью 500 см³ и прибавляют по 20 см³ растворов Герлеса I и II. Объем доводят до метки, перемешивают и фильтруют. 50 см³ фильтрата переводят в мерную колбу вместимостью 200 см³ и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Затем в колбу прибавляют 1 г карборафина, смесь перемешивают и фильтруют. В фильтрате, как в свекле и соках, по описанной выше методике определяют содержание α -аминного азота без учета глутаминовой кислоты. Разность результатов обоих определений (α -аминного азота до и после гидролиза) дает содержание глутаминовой кислоты. Описанный метод проще и требует значительно меньше времени (примерно 2,5 ч), чем метод, включающий кислотный гидролиз (8 ч) и разделение аминокислот с помощью электрофореза на бумаге.

§ 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

В растительных тканях (в том числе и в свекле) содержатся главным образом нерастворимые в воде пектиновые вещества, получившие название протопектина. Протопектин обуславливает связь между клетками в растительной ткани, основная его масса находится в соединительных пластинках.

Молекула протопектина представляет собой гетерополимер, имеющий сложную разветвленную структуру (рис. 27). Главная цепь этого полимера состоит из большого числа молекул галак-

¹ Методом бумажной хроматографии установлено, что в процессе обугливания и нагревания обугленной массы разрушение аминокислот не происходит; они также не сорбируются карборафином.

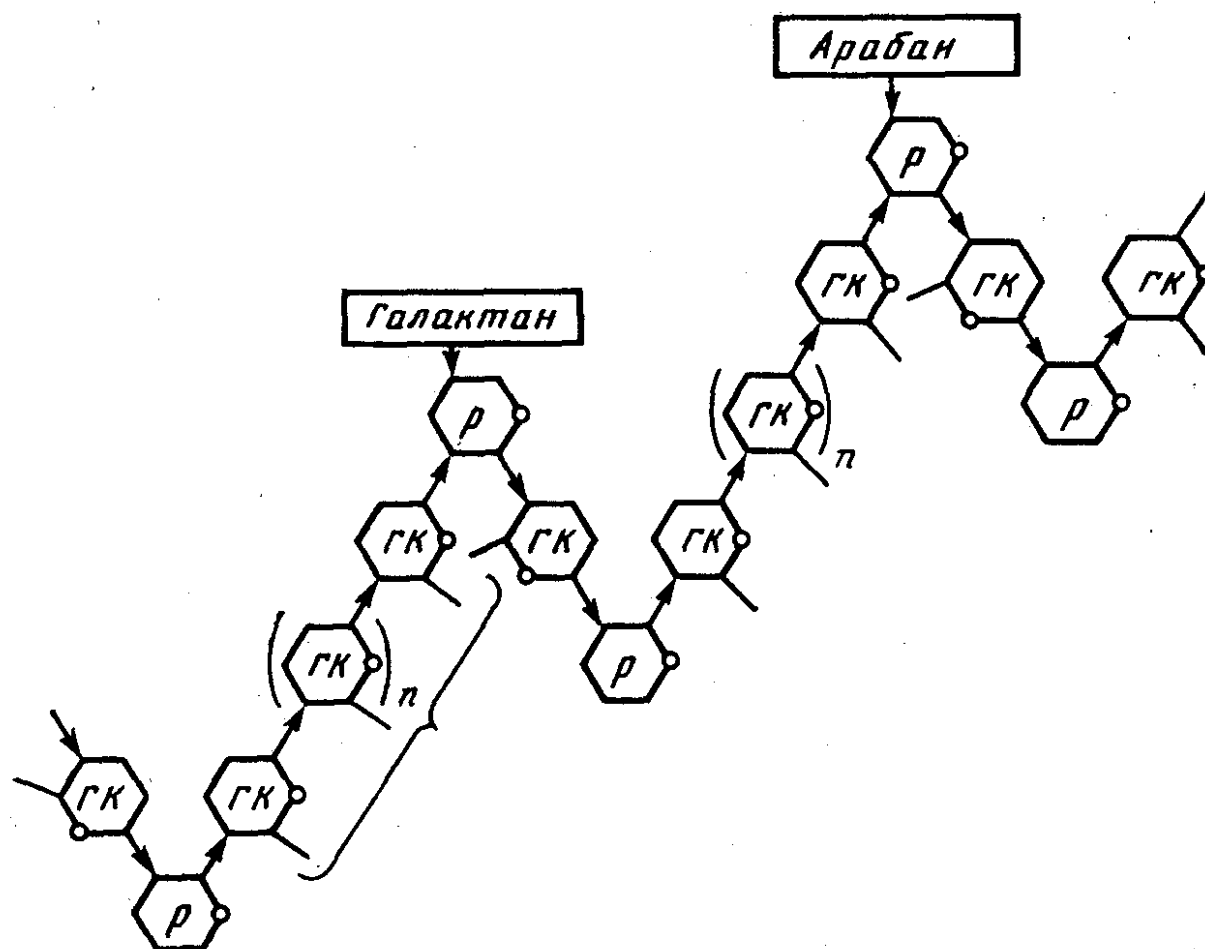


Рис. 27. Структура молекулы пектина (по Альберсхейму):
P — рамноза; *ГК* — галактуроновая кислота

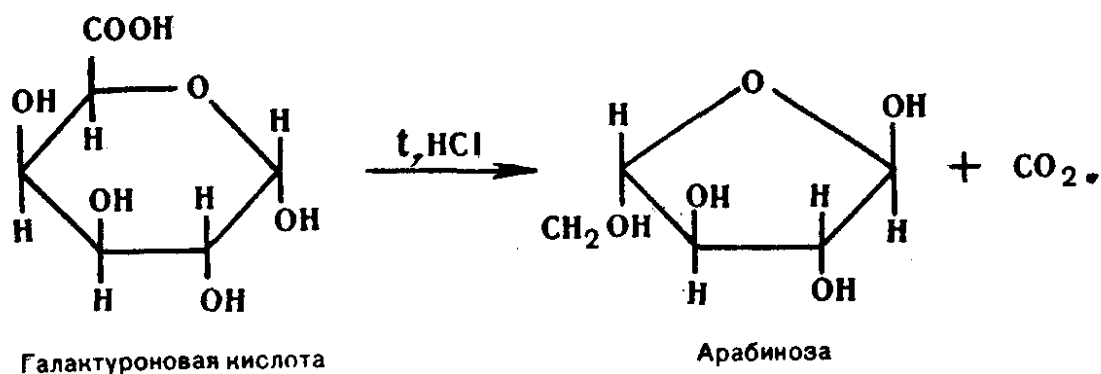
туроновой кислоты. Отдельные цепи полимера соединены моносахаридом рамнозой. К главной цепи ковалентными связями присоединены боковые цепи гемицеллюлоз — галактанов и арабанов.

Под действием температуры, щелочей или кислот протопектин гидролизуетсся с образованием растворимых пектиновых веществ: пектина (частично этерифицированной полигалактуронозой кислоты) и его солей — пектинатов, пектовой кислоты (деэтерифицированной полигалактуронозой кислоты) и ее солей — пектатов. При растворении протопектина наряду с растворимыми пектиновыми веществами в раствор переходят арабан и галактан, которые являются лишь сопутствующими веществами.

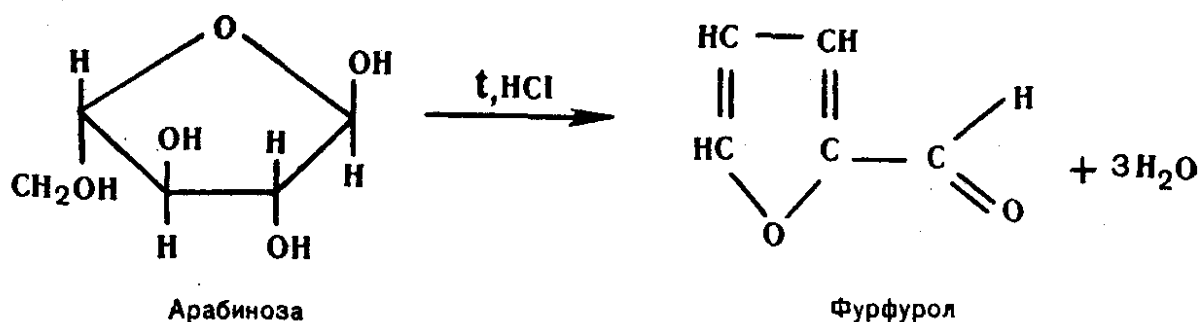
Увеличение содержания растворимых пектиновых веществ в процессе экстракции сахара вследствие гидролиза протопектина отрицательно влияет на ход ряда технологических процессов. Так, растворимые пектиновые вещества в процессе очистки диффузионного сока образуют трудноотфильтровываемый осадок кальциевой соли, затрудняя тем самым процесс фильтрации. Кроме того, они повышают вязкость продуктов и увеличивают в них содержание солей кальция. В этой связи определе-

ние количества пектиновых веществ в свекле и продуктах ее переработки имеет очень важное значение.

Для определения количества пектиновых веществ предложено много методов. Классическим является метод Толленса, основанный на определении количества CO_2 или фурфурола, образующихся при кипячении пектиновых веществ с разбавленной соляной кислотой. При этом пектин вначале гидролизуют до галактуроновой кислоты, которая затем разлагается на арабинозу и CO_2 :



Определив количество образовавшегося CO_2 путем использования для его поглощения раствора NaOH известной концентрации, можно затем рассчитать, какому количеству галактуроновой кислоты оно соответствует, так как она является основной составной частью пектиновых веществ. Если гидролиз пектина вести в более жестких условиях, то образовавшаяся из галактуроновой кислоты арабиноза будет превращаться в фурфурол:



Образующийся фурфурол отгоняют и затем определяют массовым методом в виде флороглюцина, титриметрическим бромным методом, например по И. М. Литваку, или фотометрически.

При нагревании с соляной кислотой происходит гидролиз и арабана с образованием арабинозы, которая затем превращается в фурфурол.

Таким образом, методы, базирующиеся на определении количества фурфурола, получаемого путем солянокислой дистилляции, позволяют определять смесь растворимых пектиновых веществ.

Непосредственное определение пектиновых веществ в продуктах сахарного производства методами, основанными на солянокислой дистилляции, дает завышенные результаты. Это объясняется тем, что сахароза в условиях солянокислой дистилляции превращается в оксиметилфурфурол, который дает те же реакции, что и фурфурол. Предложенные эмпирические поправки на сахарозу, как и двойная перегонка, не дали желаемых результатов. Кроме того, непосредственное определение пектиновых веществ в продуктах сахарного производства указанными методами затруднено в связи с низкой концентрацией их. Поэтому пектиновые вещества вначале осаждают вместе с другими высокомолекулярными соединениями одним из известных методов, осадок отделяют и в нем затем уже определяют содержание пектиновых веществ.

На точность определения растворимого пектина по количеству выделяющегося CO_2 влияют сахароза и сапонин, при кислотном гидролизе которых также образуется CO_2 . Если же пектиновые вещества осадить и только затем определять их в осадке, то сахароза и сапонин уже не будут влиять на точность их определения. Осаждение пектиновых веществ (вместе с другими высокомолекулярными соединениями) можно проводить при помощи солей алюминия или спирта.

Для определения пектиновых веществ в сахарной промышленности используют колориметрический карбазольный и кондуктометрический методы.

Определение по количеству CO_2 , образующегося при гидролизе галактуроновой кислоты

Для определения пектиновых веществ в диффузионном соке их вначале осаждают при помощи солей алюминия и затем проводят анализ по следующей методике. 200 см³ диффузионного сока подкисляют HCl и прибавляют 6—8 г $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 15 г $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (избыток алюминия необходим, так как часть его связывается белками). После этого раствор нагревают до 40°C и к нему медленно при перемешивании добавляют 1 н. раствор NaOH до получения среды с рН 4,5 (оранжевая окраска в присутствии метилового оранжевого). При этом значении рН раствора в осадок выпадает пектат алюминия в виде хлопьевидных частиц. Сапонин при этом не осаждается, а белки, хотя и выпадают в осадок, не образуют CO_2 при нагревании в кислой среде. Выпавший осадок плохо фильтруется, поэтому его отделяют центрифугированием (10 мин при 3000 мин⁻¹). Надосадочный раствор сливают, а осадок размешивают с горячей водой. Полученную суспензию переносят на воронку Бюхнера и промывают несколько раз водой (температура около

Воздух

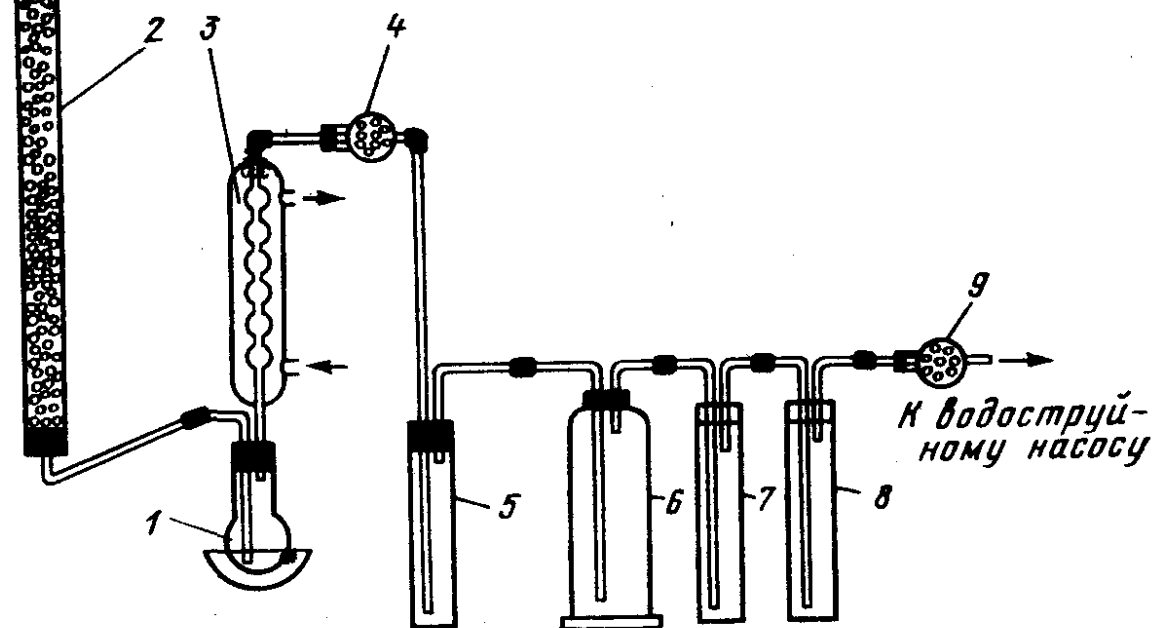


Рис. 28. Прибор для определения пектиновой (полигалактуроновой) кислоты:

1 — колба; 2, 9 — трубки с натронной известью; 3 — обратный холодильник; 4 — трубка с цинком; 5 — склянка с раствором серебра; 6, 7, 8 — склянки для поглощения CO_2

60°C) под разрежением. Осадок пектата алюминия вместе с фильтратом высушивают в сушильном шкафу при 105°C .

Определение количества CO_2 , выделяющегося при разложении пектиновых веществ, содержащихся в осадке, проводят в установке, представленной на рис. 28. Установка состоит из круглодонной колбы 1 вместимостью 100 см^3 , в которой происходит разложение пектиновых веществ в присутствии соляной кислоты при нагревании. Колба соединена с обратным холодильником 3, служащим для конденсации паров воды и HCl , трубкой 4 с металлическим цинком для поглощения кислоты и склянкой 5 с 5%-ным раствором нитрата серебра для удаления следов соляной кислоты. Для поглощения CO_2 предназначены склянки 6, 7 и 8, в которые помещают по 50 см^3 0,1 н. раствора NaOH и 10 см^3 10%-ного раствора BaCl_2 . При поглощении CO_2 гидроксидом натрия образуется Na_2CO_3 , который, взаимодействуя с BaCl_2 , дает осадок BaCO_3 . По мутности в склянках судят о правильности проведения анализа (в склянке 8 допустимо появление лишь слабой мути). Для предотвращения возможного попадания в склянки 6, 7 и 8 диоксида углерода из воздуха установка снабжена трубками 2 и 9 с натронной известью, поглощающей CO_2 .

Высушенный осадок пектата алюминия вместе с фильтровальной бумагой переносят в колбу 1 и заливают 30 мл 19%-ной HCl . Собранную установку проверяют на герметичность. После этого колбу погружают в баню со сплавом Розе (или в

масляную баню), медленно пропускают через аппарат воздух и нагревают баню до 145—150°C (в баню поставлен термометр). При этих условиях ведут отгонку и поглощение CO_2 в течение 2 ч, поддерживая слабую струю воздуха так, чтобы в склянке 5 можно было успевать считать пузырьки проходящего воздуха.

После окончания перегонки раствора всех трех поглотителей (в склянках 6, 7, 8) титруют 0,1 н. раствором HCl при индикаторе фенолфталеине, определяя таким образом количество свободного NaOH , не нейтрализованного выделившимся CO_2 .

Для получения поправки на количество CO_2 , выделяющегося из фильтра и, возможно, проникающего с воздухом, проводят «глухой опыт» подобно описанному, помещая в колбу 1 лишь 30 см³ 19%-ной HCl и фильтр. Количество пектиновых веществ в пересчете на галактуроновую кислоту (в % к массе сока)

$$PB = \frac{(V_0 - V_1) 0,0088 \cdot 10}{V_c d}, \quad (21)$$

где V_0 — количество 0,1 н. раствора NaOH , израсходованное на поглощение CO_2 , см³; V_1 — количество 0,1 н. раствора NaOH , израсходованное на поглощение CO_2 в «глухом опыте», см³; V_c — объем пробы сока, см³; d — плотность сока, г/см³; 0,0088 г/см³ — титр раствора NaOH по галактуроновой кислоте, молекулярная масса которой равна 176.

При разложении молекулы галактуроновой кислоты выделяется одна молекула CO_2 , для поглощения которой требуется две молекулы NaOH . Следовательно, эквивалент галактуроновой кислоты в условиях определения равен 88, т. е. $176 : 2$. При работе с 0,1 н. раствором NaOH титр 0,1 н. раствора щелочи на галактуроновой кислоте будет равен 0,0088 г/см³ [$88 / (10 \cdot 1000)$].

Данный метод, хотя и является точным, требует большой тщательности в работе, так как малейшие нарушения герметичности прибора и другие причины могут привести к серьезным ошибкам. Кроме того, точность данного метода, как и метода определения пектиновых веществ дистилляцией фурфурола с HCl , резко снижается при определении малых количеств пектиновых веществ. Существенным недостатком этих методов является большая продолжительность анализа. Более экспрессными и менее трудоемкими являются разработанные в последние годы методы колориметрического определения пектиновых веществ.

Колориметрический карбазольный метод

Метод основан на измерении интенсивности красной окраски раствора, возникающей при взаимодействии продуктов разложения галактуроновой кислоты с карбазолом в сильноокислой среде при нагревании.

Для определения пектиновых веществ карбазольным методом их вначале гидролизуют при нагревании с 1 н. раствором H_2SO_4 до галактуроновой кислоты, которую затем определяют в гидролизате колориметрическим методом.

В колбу вместимостью 50 см³ прибавляют пипеткой 2 см³ гидролизата (содержание галактуроновой кислоты в фильтрате должно составлять 2—80 мг галактуроновой кислоты в 100 см³), из бюретки добавляют 12 см³ концентрированной серной кислоты. Смесь после перемешивания охлаждают в воде со льдом в течение 10 мин, затем в течение 7 мин нагревают на кипящей водяной бане и снова охлаждают до комнатной температуры. К раствору пипеткой прибавляют 0,3 см³ 0,1%-ного спиртового раствора карбазола, смесь перемешивают и через 35 мин измеряют оптическую плотность при длине волны 550 нм, используя в качестве раствора сравнения дистиллированную воду.

По такой же методике строят и калибровочную кривую. Только в этом случае вместо 2 см³ фильтрата берут 2 см³ раствора галактуроновой кислоты известной концентрации (готовят серию растворов с содержанием от 2 до 80 мг галактуроновой кислоты в 100 см³ раствора).

При определении этим методом пектиновых веществ в диффузионном соке последние вначале осаждают с помощью солей алюминия и для анализа используют осадок. Для определения берут 25 см³ диффузионного сока, подкисленного HCl до рН 1—2. К соку добавляют 1 г $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, смесь нагревают до 70°C и при помощи 0,1 н. раствора NaOH устанавливают рН смеси 4,5. Выпавший хлопьевидный осадок пектата алюминия подвергают центрифугированию с трехкратной промывкой осадка горячей аммиачной водой и затем отделяют его на фильтре, промывая три раза по 25 см³ подкисленным этиловым спиртом (девять частей этилового спирта + одна часть HCl). Промывка осадка необходима для удаления из него сахарозы, которая с карбазолом образует окрашенные соединения. Промытый осадок с фильтра переводят в коническую колбу вместимостью 250 см³, в которую приливают 100 см³ 1 н. раствора H_2SO_4 , и нагревают на кипящей водяной бане в течение 1 ч. Гидролизат фильтруют и по описанной выше методике определяют в нем содержание пектиновых веществ.

В производстве сахара важно знать не только содержание пектиновых веществ в диффузионном соке, но и получить возможно более полные сведения о пектиновых веществах сахарной свеклы, в частности, о возможности перехода их в сок в процессе диффузии.

Известно, что при нагревании с водой мякоть свеклы частично набухает и переходит в раствор. То, что растворилось, в сахарном производстве принято называть растворимыми пектиновыми веществами или гидратопектином. Определение содер-

жания гидратопектина в сахарной свекле представляет значительный интерес, так как на основании этих данных можно прогнозировать переход пектиновых веществ в сок в процессе диффузии.

Для определения 2 г свекловичной каши переводят в бумажные патроны для экстракции. Поместив патроны в аппарат Сокслета, проводят экстрагирование сахарозы и других сахаров 75 см³ 90%-ного этилового спирта в течение 30 мин. После удаления сахаров осуществляют экстрагирование гидратопектина. Для этого патрон с кашкой помещают в колбу с 100 см³ дистиллированной воды и колбу с содержимым выдерживают на кипящей водяной бане в течение 60 мин. Затем осадок отделяют фильтрованием. В фильтрате описанным выше методом определяют содержание гидратопектина.

Осадок, отделенный на фильтре, используют для определения количества пектиновых веществ в свекле, не растворяющихся в горячей воде. Для определения остаток их, полученный после экстрагирования пробы свеклы горячей водой, снова переводят в колбу, добавляют 100 см³ 0,1 н. раствора H₂SO₄ и проводят гидролиз пектиновых веществ, содержащихся в нем, при нагревании в течение 1 ч на водяной бане. После гидролиза отделяют остаток, состоящий из целлюлозы, а в фильтрате определяют количество пектиновых веществ, не растворяющихся в горячей воде, карбазольным или другим методом, например методом Н. А. Архиповича и М. Н. Кошевича. Эти авторы разработали метод определения нерастворимых пектиновых веществ, основанный на спектрофотометрическом измерении количества фурфурола, образующегося при кислотном гидролизе последних.

В данном методе исследуемую пробу измельченной свеклы обессахаривают при помощи воды температурой не выше 60°C, затем переводят в раствор растворимые в подкисленной воде пектиновые вещества, а содержащиеся в остатке нерастворимые пектиновые вещества подвергают гидролизу в концентрированной соляной кислоте. На спектрофотометре измеряют величину оптической плотности при $\lambda = 287 \div 288$ нм и на основании ее величины по предварительно построенной калибровочной кривой находят количество фурфурола, а затем рассчитывают содержание нерастворимых пектиновых веществ.

Относительная ошибка при определении пектиновых веществ данным методом составляет 5%.

Кондуктометрический метод

Для определения содержания пектиновых веществ в диффузионном соке служит экспресс-метод, разработанный Н. П. Шелухиной. Метод основан на кондуктометрическом титровании

количества карбоксильных групп, содержащихся в пектиновых веществах, после их диэтерификации и осаждения.

По этому методу к 200 см³ диффузионного сока прибавляют 2 см³ 40%-ного раствора NaOH и смесь выдерживают в течение 10—15 мин (для проведения диэтерификации пектина). Затем для осаждения пектиновых веществ добавляют 5 см³ концентрированной соляной кислоты, осадок отделяют центрифугированием при 2000 мин⁻¹ и дважды промывают 0,1 н. раствором HCl с последующим центрифугированием. После отделения надосадочной жидкости осадок пектиновых веществ суспендируют в дистиллированной воде и титруют 0,2 н. раствором NaOH, устанавливая точку эквивалентности по кривой кондуктометрического титрования. По количеству пошедшего на титрование раствора NaOH рассчитывают содержание пектиновых веществ.

Существенным недостатком метода является то, что в кислой среде наряду с пектиновыми веществами осаждаются и белки, которые влияют на точность кондуктометрического титрования пектиновых веществ. Поэтому данный метод можно рассматривать как весьма приближенный.

§ 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (КОЛЛОИДОВ)

Свекла как сырье растительного происхождения содержит около 5% высокомолекулярных соединений (ВМС), которые среди несхаров свеклы занимают 80%. Однако основная часть их (клетчатка, гемицеллюлозы, пектиновые вещества) находится в нерастворимом состоянии. Поэтому в соке свеклы они составляют лишь 1% к массе свеклы, а в диффузионном соке их уже в 2 раза меньше, чем в соке свеклы, так как в жоме остается большая часть белков. В диффузионном соке ВМС составляют лишь 1/5 его несхаров и состоят главным образом из белков, сапонинов, пектиновых веществ и ряда других полисахаридов (декстран, леван).

Растворы ВМС, являясь, по существу, истинными молекулярными растворами, обладают в то же время рядом признаков, общих с высокодисперсными гетерогенными системами. При самопроизвольном растворении ВМС диспергируются до отдельных макромолекул, образуя гомогенные, однофазные устойчивые системы (например, растворы белка в воде, принципиально не отличающиеся от обычных молекулярных растворов). Однако размеры этих макромолекул являются гигантскими по сравнению с размерами обычных молекул и соизмеримы с размерами коллоидных частиц. По многим свойствам (способность диффундировать, задерживаться на ультрафильтрах, структурообразование, оптические и электрические свойства) растворы ВМС стоят

ближе к коллоидным системам¹, нежели к молекулярным растворам. Поскольку растворы ВМС сочетают свойства молекулярных растворов и коллоидных систем, их, по предложению И. И. Жукова, еще называют молекулярными коллоидами.

Исходя из изложенного, в сахарном производстве под термином «коллоиды»² следует понимать сумму высокомолекулярных соединений, содержащихся в продуктах сахарного производства.

ВМС, содержащиеся в диффузионном соке, в процессе дефекосации удаляются не полностью и существенно влияют на структуру и физико-химические свойства частиц осадка. Увеличение содержания ВМС в диффузионном соке повышает расход извести на очистку и вызывает затруднения при фильтровании. Считается, что в процессе дефекосации удаляется около 80% ВМС (практически полностью удаляются белки, примерно половина пектиновых веществ, сапонины). Однако в процессе очистки наряду с удалением указанных ВМС происходит и образование новых — продуктов щелочно-термического разложения моносахаридов и меланоидинов.

При выпаривании и уваривании количество ВМС возрастает за счет образования продуктов карамелизации сахарозы и меланоидинов. Образующиеся в процессе производства сахара ВМС имеют интенсивную окраску, повышают цветность полупродуктов и готовой продукции. ВМС, оставшиеся в соке после очистки, а также образовавшиеся в ходе процесса, переходят в мелассу и накапливаются в ней. Содержание их в мелассе составляет около 5% по массе мелассы или около 15% по массе несахаров мелассы. ВМС, содержащиеся в продуктах сахарного производства, повышают вязкость и изменяют другие физико-химические свойства их. Определение содержания ВМС в продуктах сахарного производства позволяет выяснить картину их поведения в ходе процесса и наметить мероприятия по их снижению.

Особенно важно определение ВМС в продуктах сахарного производства при переработке свеклы пониженного технологического качества и подпорченной, когда количество ВМС возрастает в несколько раз.

Большинство методов определения содержания ВМС в продуктах сахарного производства основано на нейтрализации и дегидратации их молекул.

¹ К коллоидным системам относят системы, имеющие размер частиц от 1 мкм до 1 нм (10^{-4} — 10^{-7} см).

² Применяемое иногда в литературе по сахарной промышленности название ВМС как коллоидные вещества является неправильным.

Осаждение ВМС спиртом

Метод разработан А. В. Думанским и С. Е. Хариным и заключается в обработке подкисленной пробы избытком спирта при нагревании, в результате чего ВМС выпадают в осадок, который отделяют, высушивают и взвешивают.

Метод основан на коагуляции гидрофильных ВМС путем разрушения их гидратной оболочки под действием спирта при нагревании, в результате чего растворимость их уменьшается. Известно, что ВМС сахарной свеклы имеют изоэлектрическую точку при рН 4—4,5. Поэтому для более быстрого и полного осаждения ВМС пробу вначале подкисляют 0,1 н. раствором соляной кислоты до рН 4—4,5. Подкисление особенно необходимо при исследовании продуктов, имеющих щелочную реакцию (сатурационный сок, сироп, меласса), так как иначе в щелочной среде наряду с ВМС будет выпадать в осадок и сахарат кальция, вследствие чего найденное содержание ВМС будет выше.

Растворы продуктов перед определением коллоидов должны быть тщательно профильтрованы и из них должны быть удалены нерастворимые суспендированные частицы.

При определении содержания ВМС в диффузионном соке последний вначале фильтруют через ватный тампон или центрифугируют для удаления суспендированных частиц. Затем 5 см³ профильтрованного сока помещают в коническую колбу вместимостью 150 см³, добавляют 50 см³ 96%-ного этилового спирта, закрывают колбу пробкой с обратным холодильником и нагревают в течение 15 мин на кипящей водяной бане. После охлаждения содержимого колбы осадок ВМС отделяют фильтрованием через предварительно высушенный до постоянной массы беззольный фильтр (синяя лента) и промывают осадок 100 см³ 90%-ного этилового спирта. Промытый осадок высушивают на фильтре при температуре 100°C до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Содержание ВМС в диффузионном соке (в % к массе сока)

$$K_{\text{ВМС}} = m \cdot 100 / 5d, \quad (22)$$

где m — масса осадка ВМС, г; d — плотность диффузионного сока, г/см³.

При определении содержания ВМС в соке II сатурации сок предварительно фильтруют, фильтрат доводят до нейтральной реакции на фенолфталеин, затем к 100 см³ сока добавляют 5 см³ 0,1 н. раствора соляной кислоты. Подкисленный сок разбавляют до содержания 10—12% сухих веществ по рефрактометру. Для определения ВМС берут 10 см³ разбавленного сока, переводят их в коническую колбу вместимостью 250 см³, добавляют 100 см³ 96%-ного этилового спирта и 5 см³ этилового эфира. После этого колбу нагревают с обратным холодильником

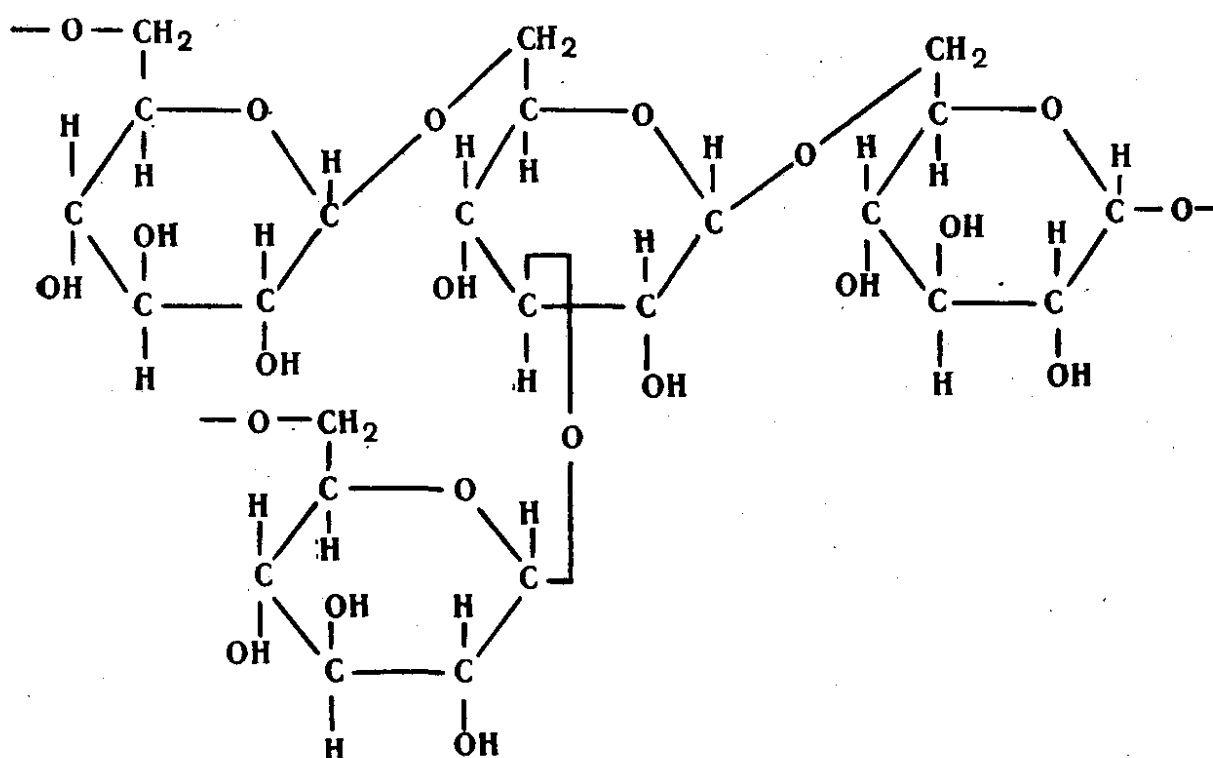
на кипящей водяной бане 1—2 мин (или 2—3 мин при температуре 90—95°C). Осадок отфильтровывают через высушенный до постоянной массы беззольный фильтр (синяя лента) и промывают 100 см³ смеси, состоящей из спирта, воды и эфира, взятых в соотношении 10 : 1 : 0,5. Промытый осадок высушивают при температуре 10°C до постоянной массы, охлаждают и взвешивают.

При определении ВМС в сиропе, оттеках и мелассе их предварительно разбавляют до содержания сухих веществ 10—12% и разбавленный раствор анализируют так же, как и сок II сатурации.

Определение декстрана и левана

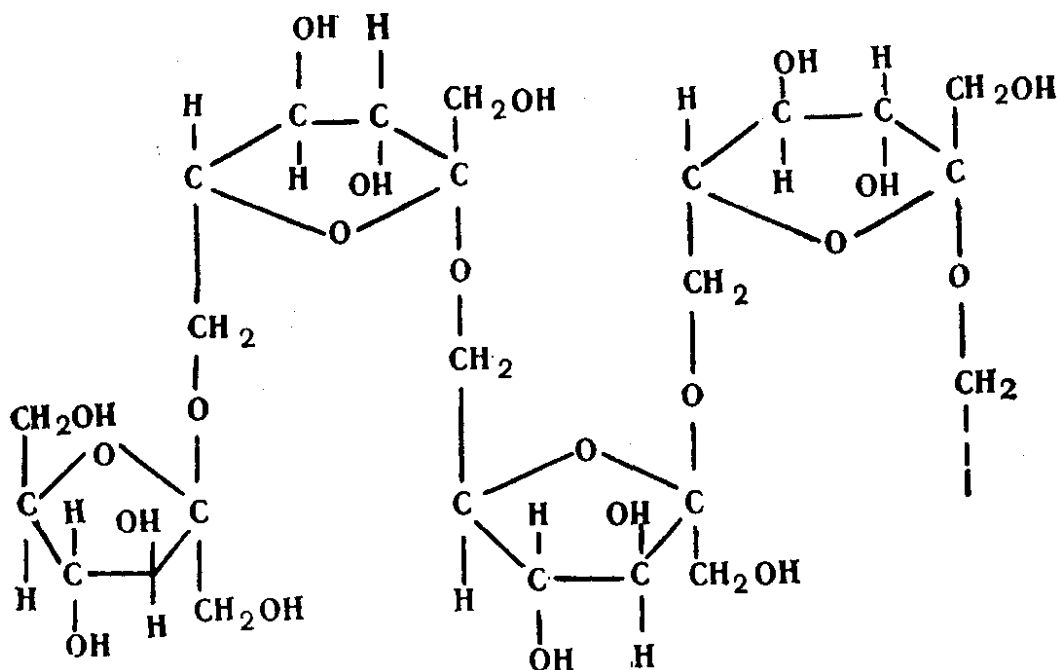
Развитие слизистого бактериоза в свекле и затем в диффузионном соке приводит к образованию в нем высокомолекулярных полисахаридов (декстрана и левана), отрицательно влияющих на процесс производства сахара.

Декстран состоит в основном из прямых цепей с α -1,6 связями и небольшого количества боковых ветвей со связью α -1,3 или α -1,4:



Декстран, продуцируемый бактерией *Leuconostoc*, представляет собой слизь, хорошо растворим в горячей воде, дает даже при низких концентрациях очень вязкие растворы. Известно, что декстран осаждается незначительно, образуя с частицами CaCO_3 желатинозный, плохо фильтруемый осадок. Величина удельного вращения $[\alpha]_D^{20}$ водных растворов декстрана колеблется от +203 до 235°.

Леван представляет собой полисахарид с молекулярной массой около 50 млн., но в отличие от декстрана состоит из молекул *D*-фруктозы, связанных связями β -2,6, обладает левым вращением:



По внешнему виду леван, как и декстран, представляет собой слизеобразное вещество, растворимое в горячей воде. Леван продуцируется рядом микроорганизмов. Его содержание в свекле, пораженной слизистым бактериозом, и диффузионном соке, полученном из такой свеклы, обычно выше, чем декстрана. По своим свойствам и влиянию на технологические процессы леван близок к декстрану.

Наличие декстрана и левана в диффузионном соке значительно затрудняет его фильтрование, повышает вязкость сиропа и оттеков, замедляет процесс кристаллизации, влияет на габитус кристаллов.

Таким образом, определение декстрана и левана, особенно в диффузионном соке, полученном из порченной свеклы, имеет исключительно важное значение, так как на основании полученных данных представляется возможным судить о степени порчи свеклы и причинах затруднений фильтрования и уваривания утфелей.

Декстран и леван нерастворимы уже в 50%-ном спирте. Поэтому они определяются вместе с другими ВМС по методу Думанского и Харина. Леван в отличие от декстрана легко гидролизруется кислотами. На этом свойстве и основаны методы раздельного определения их.

В большинстве известных методов проводятся осаждение декстрана и левана спиртом, отделение осадка, гидролиз и установление содержания продуктов гидролиза (глюкозы или фруктозы). Несмотря на то что эти методы позволяют опреде-

лить суммарное содержание полисахаридов, они с успехом применяются в лабораториях сахарных заводов.

Одним из них является метод Верхарта и Виссера, модернизированный во ВНИИСПе. В основе метода лежит фракционный гидролиз выделенных спиртом полисахаридов с отдельным определением количества моносахаридов в гидролизате йодометрическим методом.

Для анализа 100 см³ диффузионного сока фильтруют через марлевый тампон для удаления мезги и других примесей. К 50 см³ фильтрованного сока добавляют 5 см³ ацетатного буферного раствора с рН 4,7, смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 10 мин и фильтруют через беззольный фильтр (синяя лента). В результате такой обработки из сока удаляется часть ВМС (сапонины, белки, пектиновые вещества), мешающая определению декстрана и левана.

Для определения декстрана и левана берут пипеткой 10—25 см³ фильтрата, переводят в стакан, добавляют пятикратное количество 96%-ного спирта, т. е. примерно в 2 раза меньше, чем в методе Думанского и Харина, где оно равно 10. При добавлении пятикратного количества спирта его концентрация в растворе достигает 50—55%. При этой концентрации леван и декстран полностью переходят в осадок, в то время как другие ВМС практически не осаждаются.

Пробу с осадком полисахаридов выдерживают в течение 2 ч в закрытом стакане при температуре около 20°C, а затем центрифугируют (4500 мин⁻¹). Маточный раствор удаляют, а слизистый осадок отмывают от сахара 80%-ным спиртом в центрифуге до отрицательной реакции на α -нафтол. Полученный осадок полисахаридов подвергают кислотному гидролизу в две ступени: вначале при помощи щавелевой кислоты леван гидролизуют до фруктозы, а затем осадок гидролизуют при помощи H₂SO₄ до глюкозы. Для этого промытый осадок количественно переводят в коническую колбу вместимостью 100 см³ и добавляют 25 см³ 0,5 н. раствора щавелевой кислоты. В колбу вставляют обратный холодильник и затем помещают ее на 2 ч на кипящую водяную баню. После гидролиза содержимое колбы охлаждают, а гидролизат затем центрифугируют для отделения осадка. Полученный прозрачный центрифугат переводят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят ее объем дистиллированной водой до метки. Приготовленный таким образом раствор гидролизата содержит фруктозу, полученную в результате гидролиза левана щавелевой кислотой. Кратную часть этого раствора нейтрализуют 1 н. раствором NaOH и по методу Мюллера определяют в пробе содержание фруктозы, а тем самым и левана.

Оставшуюся часть раствора гидролизата используют для определения декстрана. Для этого декстран вначале осаждают трехкратным количеством спирта. Смесь для более полного

осаждения декстрана выдерживают в течение 2 ч, а затем центрифугируют. Промытый осадок декстрана переводят в коническую колбу вместимостью 100 см³, добавляют 20 см³ 4 н. раствора H₂SO₄ и проводят гидролиз в течение 75 мин в колбе с обратным холодильником на кипящей водяной бане. Гидролизат охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят объем его дистиллированной водой до метки. Кратное количество гидролизата нейтрализуют 10%-ным раствором NaOH и определяют в нем методом Мюллера количество глюкозы, соответствующее декстрану.

При определении содержания декстрана и левана в сатурационных соках и сиропе предварительная обработка проб в буферном растворе при нагревании не проводится, так как значительная часть ВМС удаляется уже в процессе дефекосатурационной очистки.

§ 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЯКОТИ И КЛЕТЧАТКИ В СВЕКЛЕ

В сахарной свекле наряду с растворимыми веществами содержатся и нерастворимые в воде вещества. Суммарное количество их в свекле (примерно 5%) принято называть мякотью. Содержание мякоти в свекле обычно зависит от условий ее вегетации. Так, свекла, выращенная в засушливые годы, содержит больше мякоти, чем выращенная в годы с повышенным количеством осадков. Примерно половину мякоти составляют пектиновые вещества, а остальное количество — клетчатка и гемицеллюлозы (за исключением небольшого содержания белков и золы). Эти соединения практически полностью остаются в жоме.

Зная содержание мякоти в свекле $M_{св}$ и сыром или прессованном жоме $M_{ж}$, можно рассчитать выход жома (в % к массе свеклы)

$$B_{ж} = \frac{M_{св}}{M_{ж}} 100. \quad (23)$$

По количеству мякоти в свекле можно ориентировочно определить и выход сухого жома.

Исходя из природы веществ, входящих в состав мякоти, ее нельзя рассматривать как величину абсолютно постоянную. Это связано с тем, что пектиновые вещества, составляющие около половины мякоти, частично растворимы, например, в горячей воде. Поэтому найденное содержание мякоти в свекле зависит от метода ее определения, точнее, от условий удаления растворимых веществ из свеклы. На этом основаны методы определения отдельных видов мякоти (технической, чистой и водорастворимой).

Определение технической мякоти

Технической мякотью называют мякоть, которая по своему составу близка к составу жома. Для получения технической мякоти извлечение растворимых веществ из свеклы проводится горячей водой, т. е. в условиях, близких к производственным. Полученная таким образом мякоть содержит значительное количество свернувшихся при нагревании белков.

По методике ВНИИСПа для определения технической мякоти 5 г свекловичной каши переводят в стакан с меткой вместимостью 400 см³, доливают до метки кипящую дистиллированную воду и выдерживают 2 мин. Затем жидкость отсасывают при помощи воронки, затянутой плотной материей (лучше всего фланелью), которая подсоединена к колбе для фильтрования под вакуумом. Для отсасывания жидкости из стакана воронку опускают в стакан с кашкой и создают разрежение. Осторожно, прижимая воронку к кашке, находящейся на дне стакана, удаляют остатки жидкости. Такое обессахаривание проводят три раза. После последнего, четвертого обессахаривания жидкость не отсасывают вместе с мякотью через предварительно высушенный и взвешенный бумажный фильтр. Мякоть на фильтре промывают небольшим количеством спирта, высушивают при 100—105°C до постоянной массы и затем рассчитывают содержание мякоти в свекле.

Определение чистой мякоти

Чистая мякоть в отличие от технической не содержит практически скоагулированных белков. Их удаляют путем предварительного экстрагирования холодной водой. И только после этого проводят экстрагирование горячей водой. Для определения берут 20 г тонкоизмельченной свекловичной каши, которую переводят в стакан вместимостью 500 см³ и размешивают с 300—500 см³ холодной воды. Смесь выдерживают в течение 30 мин, а затем жидкость отсасывают так же, как и при определении технической мякоти. Затем кашку вновь заливают холодной водой и через 15 мин снова отсасывают, повторяя эту операцию несколько раз (пока окраска жидкости исчезнет). Кашку снова заливают водой температурой 80°C и полученную массу фильтруют, используя воронку Бюхнера, через предварительно высушенный бумажный фильтр. На фильтре осадок промывают еще раз горячей водой, затем 2—3 раза спиртом и в конце эфиром. Отмытый осадок с фильтром высушивают при 100—105°C до постоянной массы, взвешивают и рассчитывают количество чистой мякоти в процентах к массе свеклы.

Определение водорастворимой мякоти

Для определения водорастворимой мякоти берут 25 г каши. Ее обессахаривание проводят так же, как и при определении технической мякоти, используя каждый раз для обессахаривания около 2 л кипящей дистиллированной воды. Обессахаренную мякоть переводят со 100 см³ дистиллированной воды в круглодонную колбу вместимостью 200 см³, закрывают ее пробкой с обратным холодильником и помещают на 1 ч на кипящую водяную баню. Затем дигерат пропускают под разрежением через стеклянный фильтр. Осадок на фильтре несколько раз промывают горячей водой (примерно шесть раз по 25 см³). Фильтрат со всеми промывными водами выпаривают на кипящей водяной бане в предварительно высушенной и взвешенной чашке. Остаток дополнительно высушивают до постоянной массы при 100°C и рассчитывают содержание растворимой мякоти.

Определение клетчатки

Из природных полимеров наиболее распространенной является клетчатка. Она — один из основных компонентов стенок клеток. Клетчатка представляет собой полисахарид, элементарным звеном которого является *D*-глюкоза, соединенная в линейную цепь β -1,4 глюкозидными (полуацетальными) связями. Молекула клетчатки обладает химической прочностью. В сахарной свекле клетчатка представляет наиболее устойчивую часть мякоти: она не растворяется при нагревании ни с водой, ни с разбавленными кислотами и щелочами. На этом и основан метод определения «сырой» клетчатки в сахарной свекле.

Исследуемую пробу свеклы вначале обрабатывают 1,25%-ным раствором серной кислоты, проводя гидролиз пектиновых веществ и гемицеллюлоз, а затем 1,25%-ным раствором NaOH для растворения белков и жиров. Полученный после такой обработки остаток промывают, высушивают и взвешивают.

§ 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

В сахарной свекле наряду с органическими сахарами присутствуют минеральные вещества (неорганические сахара), содержание которых может изменяться от 0,5 до 1,5%. В состав минеральных веществ свеклы входят катионы K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , в очень незначительных количествах Ba^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Mo^{2+} , Zn^{2+} , а также анионы PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- .

Распределение минеральных веществ в корнеплоде свеклы обычно обратно распределению в нем сахара. В местах более высокой концентрации сахара, как правило, содержание мине-

ральных веществ ниже. В головке, хвостике и наружной части корнеплода содержание минеральных веществ наибольшее.

Качественный и количественный состав минеральных веществ свеклы значительно зависит от химического состава почвы, климатических условий, агротехники, сорта семян и ряда других факторов.

Основными компонентами минеральных веществ являются катион K^+ , который составляет примерно половину всех минеральных веществ свеклы, а также анион фосфорной кислоты; остальные катионы и анионы содержатся в незначительном количестве.

В процессе диффузии преобладающая часть минеральных веществ переходит в сок. При очистке диффузионного сока часть минеральных веществ, например катионы тяжелых металлов, анионы фосфорной и серной кислот, отделяются в виде осадка.

Соли калия и натрия растворимы в воде, в процессе дефеко-сатурации они не удаляются и накапливаются в мелассе. Поскольку соли калия и натрия являются сильными мелассообразователями, именно от их количества в значительной степени зависит содержание сахара в мелассе.

Если количество катионов калия и натрия в процессе производства почти не изменяется, то количество катиона Ca^{2+} увеличивается после очистки вследствие образования растворимых солей кальция. Последние, как известно, вызывают загорание поверхностей нагрева, повышают вязкость продуктов и увеличивают содержание сахара в мелассе. Определение содержания минеральных веществ в свекле и продуктах ее переработки важно для оценки технологического качества сахарной свеклы, прогнозирования содержания сахара в мелассе и контроля готовой продукции.

Определение золы массовым методом

О содержании минеральных элементов в сырье и продуктах его переработки судят по количеству золы. Зола представляет собой остаток минеральных веществ, получающийся после сжигания всех органических веществ в анализируемой пробе.

При прокаливании (озолении) некоторые минеральные вещества (хлор, фосфор) частично улетучиваются вместе с продуктами разложения органических веществ, другие при этом меняют свой состав и переходят из одних соединений в другие (например, соли органических кислот превращаются в карбонаты). Поэтому зольные элементы лишь косвенно могут характеризовать минеральный состав исследуемых продуктов.

В зависимости от способа озоления различают углекислую (карбонатную) и сульфатную золу.

Углекислая (карбонатная) зола представляет собой остаток минеральных веществ при озолении пробы без каких-либо добавок. В этом случае органические вещества, сгорая, превращаются в диоксид углерода. Последний, растворяясь в воде, образует углекислоту, которая с катионами металлов дает карбонаты, т. е. в этом случае определяют количество карбонатов (отсюда и название карбонатная зола). Определение карбонатной золы довольно трудоемко и продолжительно. Это в значительной мере обусловлено тем, что плавкая зола обволакивает частицы несгоревшего еще углерода и мешает их окончательному сжиганию. Поэтому их необходимо отфильтровать и снова сжигать.

Сульфатная зола представляет собой остаток минеральных веществ, полученный при сжигании пробы в присутствии серной кислоты, действующей как дегидратирующий агент и окислитель. Благодаря такому действию кислоты процесс сжигания проходит значительно быстрее. Поскольку серная кислота имеет высокую температуру кипения, она не удаляется при сжигании, а образует с катионами сульфаты, т. е. в этом случае определяют количество сульфатов (отсюда и название сульфатная зола). Молекулярная масса аниона SO_4^{2-} выше, чем аниона CO_3^{2-} угольной кислоты, поэтому количество сульфатной золы несколько выше, чем карбонатной.

Метод определения сульфатной золы значительно быстрее и проще метода определения карбонатной золы, поэтому он более широко применяется в контроле сахарного производства.

Для определения сульфатной золы в предварительно прокаленный и взвешенный тигель отвешивают с точностью до $\pm 0,01$ г навеску исследуемого продукта (сахарная свекла, утфель, меласса) массой 2 г. Затем добавляют 1 см³ концентрированной серной кислоты плотностью 1,84 г/см³. Тигель с навеской помещают в фарфоровый треугольник так, чтобы он возвышался над треугольником не больше чем на $\frac{1}{3}$ своей высоты, и нагревают над пламенем газовой горелки. Тигель следует нагревать медленно и осторожно, чтобы температура повышалась в нем постепенно и массу не выбросило из него. Нагревание ведут до полного обугливания и видимого прекращения выделения продуктов сгорания. После полного обугливания тигель с остатком переносят в муфельную печь, нагретую до температуры 800°C (белое каление), и сжигают до полного озоления. Сжигание заканчивают, когда зола становится белой или розовой и не содержит черных частиц угля. Розовый или буроватый оттенок остатка в тигле обусловлен наличием в исследуемом продукте солей железа. Тигель с прокаленным остатком охлаждают в эксикаторе, взвешивают и рассчитывают содержание сульфатной золы. Для пересчета на углекислую золу полученное содержание сульфатной золы умножают на переводной коэффициент 0,9, установленный экспериментально.

Определение золы по электропроводности

Массовый метод определения золы в продуктах сахарного производства весьма трудоемок и длителен. Более прост, удобен и быстр метод определения золы по электропроводности, так называемый кондуктометрический метод.

В сахарном производстве кондуктометрия находит все более широкое применение не только для определения содержания золы, но и для автоматизации процесса уваривания утфелей и автоматического непрерывного измерения чистоты продуктов.

Кондуктометрия основана на измерении электропроводности растворов, которая при определенной температуре приблизительно пропорциональна концентрации электролита.

Электропроводность L раствора представляет собой величину, обратную его сопротивлению R :

$$L = 1/R. \quad (24)$$

Удельная электропроводность κ характеризует электропроводность 1 см^3 раствора, находящегося между электродами площадью 1 см^2 каждый, расстояние между которыми равно 1 см . Она представляет собой величину, обратную удельному сопротивлению раствора ρ :

$$\kappa = 1/\rho.$$

Электропроводность раствора при прочих равных параметрах зависит от концентрации электролита в растворе. При этом вначале по мере увеличения концентрации растворенного электролита она увеличивается, достигает определенного максимального значения, а затем уменьшается.

Электропроводность продуктов сахарного производства с реакцией, близкой к нейтральной, обусловлена прежде всего катионами K^+ , Na^+ и Ca^{2+} . Влияние на нее анионов (особенно высокомолекулярных) невелико, поэтому по электропроводности практически определяют сумму неорганических катионов.

Для продуктов сахарного производства зависимость удельной электропроводности от концентрации при постоянной чистоте имеет максимум при концентрации сухих веществ 28—30% (рис. 29). Установлено, что электропроводность,

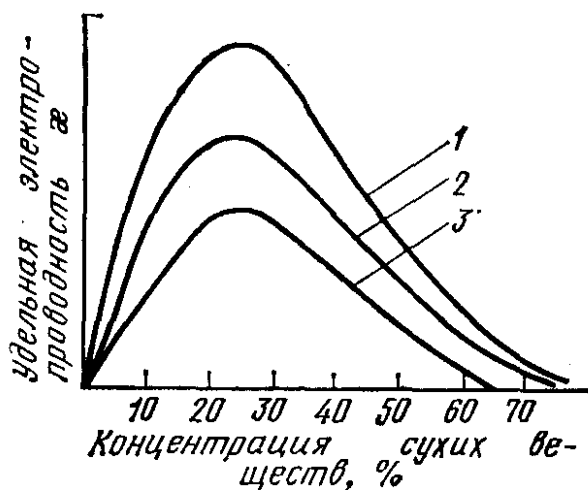


Рис. 29. Изменение удельной электропроводности растворов продуктов сахарного производства от концентрации сухих веществ в зависимости от их чистоты:

1 — 60%; 2 — 70%; 3 — 80%

соответствующая концентрации 28—30% сухих веществ раствора, является линейной функцией чистоты продукта. На этом принципе и основано определение чистоты продуктов по электропроводности при помощи автоматических приборов, оснащенных микропроцессорами. Поскольку электропроводность раствора зависит от концентрации электролитов в нем, то на основании ее величины можно установить их концентрацию.

Электропроводность раствора рассчитывают на основании измеренной величины сопротивления R его объема, заключенного между электродами площадью S , находящимися на расстоянии l один от другого. Для пары электродов, т. е. данной ячейки, в разных растворах электролитов с разными концентрациями $l/S = A$ (см⁻¹) — постоянная величина. Эту величину называют постоянной ячейки.

Постоянную ячейки определяют из соотношения $A = \kappa R$, используя стандартные растворы KCl, для которых известны значения удельной электропроводности при разных температурах. Измерив сопротивление $R_{изв}$ ячейки, заполненной раствором KCl известной концентрации, и воспользовавшись табличным значением $\kappa_{изв}$, соответствующим данной концентрации, вычисляют постоянную ячейки.

Для установления постоянной ячейки используют 0,01 н. раствор KCl (745,5 мг химически чистой KCl в 1000 см³ дистиллированной воды) или 0,0025 н. раствор KCl, который готовят путем доведения 250 м³ 0,01 н. раствора KCl до объема 1000 см³. 0,0025 н. раствор KCl имеет величину удельной электропроводности, равную 328 мкСм·см⁻¹ при 20°C.

Сопротивление растворов обычно измеряют при переменном токе с использованием мостовых измерительных систем. Для измерения сопротивления растворов служат кондуктометры, принципиальная схема которых включает мост Уитстона (рис. 30). Детектором тока (нуль-индикатором) служит микроамперметр с выпрямителем. В плечи моста вмонтированы сопротивления: R_x — сопротивление ячейки, R — магазин сопротивлений, R_1 и R_2 — переменные сопротивления — плечи проволочного реохорда.

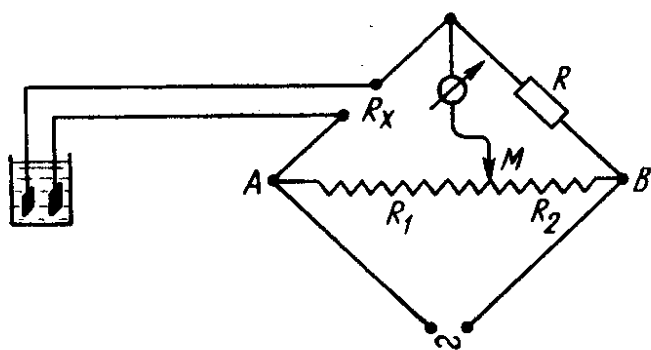


Рис. 30. Схема моста для измерения электропроводности

К точкам А и В подключен переменный электрический ток частотой 500—5000 Гц. С помощью скользящего контакта M подбирают такое соотношение сопротивлений R_1 и R_2 , чтобы нуль-индикатор показывал отсутствие тока в диагонали моста. В этом случае отношение сопротивления ячейки R_x к постоянному сопротив-

лению R равно отношению сопротивления плеча реохорда R_1 к сопротивлению плеча R_2 :

$$R_x/R = R_1/R_2.$$

Исходя из этого можно легко рассчитать сопротивление ячейки

$$R_x = R(R_1/R_2). \quad (25)$$

Отечественная промышленность выпускает реохордные мосты Р-38, Р-556, Р-577 для кондуктометрических измерений (сопротивлений). В отличие от указанных реохордных мостов кондуктометры, например «Импульс», ЛК-М-2, ЛК-563, позволяют измерять непосредственно электропроводность.

Промышленность выпускает кондуктометрические ячейки (измерительные сосуды) разных конструкций. В одних (рис. 31, а, б, в) электроды погружены в раствор и прочно закреплены в обойме или крышке сосуда, в других (рис. 31, г) они впаяны в стенки сосуда.

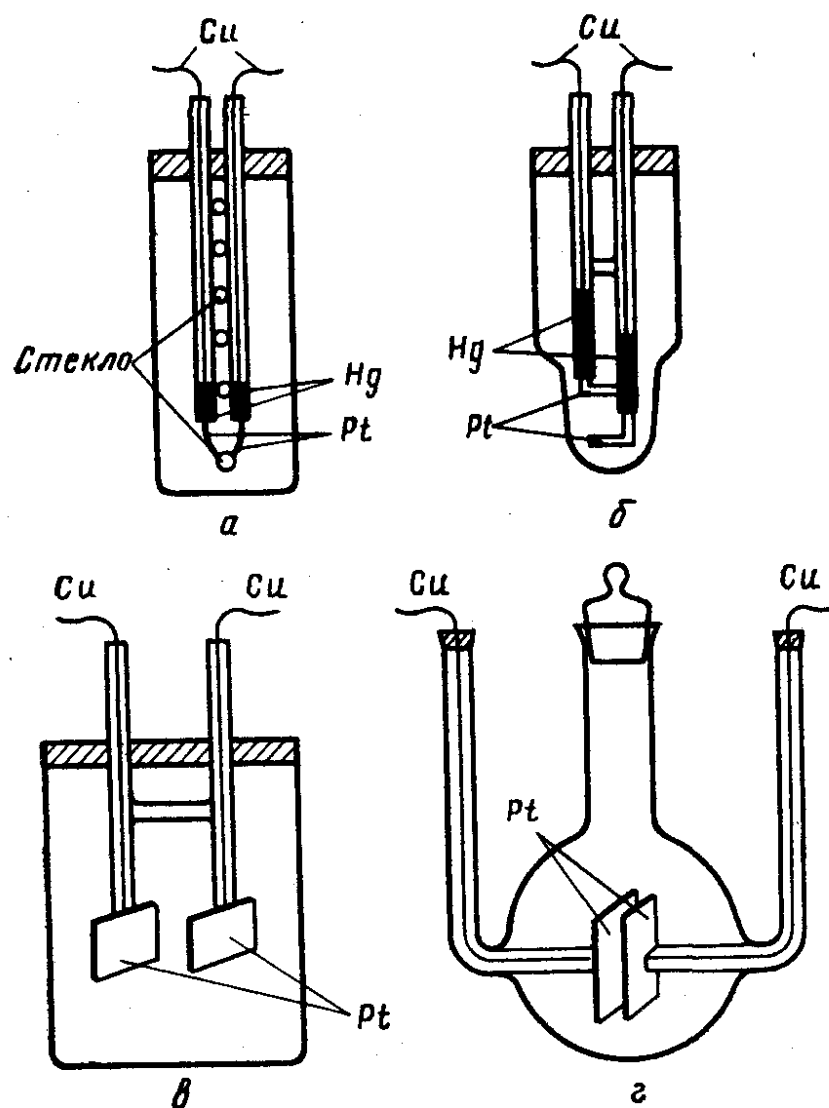


Рис. 31. Кондуктометрические ячейки

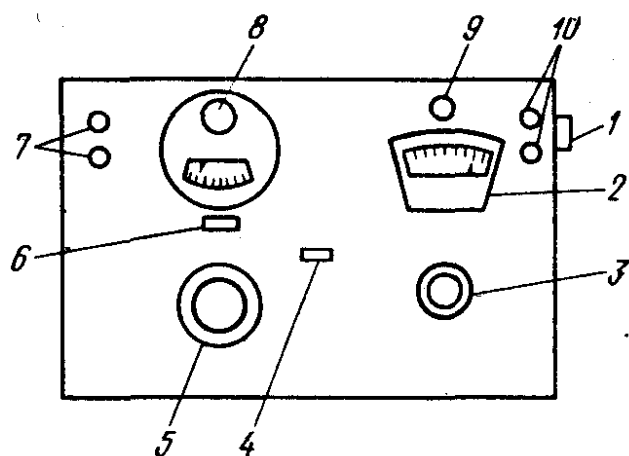


Рис. 32. Мост реохордный Р-38:

1 — гнездо для включения в сеть переменного тока; 2 — шкала отсчета отношения плеч; 3 — ручка регулирования отношения плеч; 4 — переключатель питания; 5 — переключатель сопротивления сравнительного плеча; 6 — переключатель гальванометра; 7 — зажимы для подключения электролитической ячейки; 8 — нуль-гальванометр; 9 — индикаторная лампочка; 10 — зажимы для подключения генератора тока повышенной частоты

Ячейка, изображенная на рис. 31, г, выполнена из стекла пирекс, является шарообразной и удобна для термостатирования. Ее используют для измерения сопротивления водных растворов электролитов с низкой удельной электропроводностью.

Между измерениями сосуда ввиду большой адсорбционной способности платиновой черни хранят заполненными дистиллированной водой, время от времени меняя ее.

С помощью моста Р-38 (рис. 32) можно измерять сопротивление в пределах от 0,3 до 30 000 Ом. Для этого исследуемый раствор наливают в измерительную ячейку и прибор включают в сеть. При помощи переключателя сопротивления плеча 5 и ручки регулирования отношения плеч 3 уравнивают мост, устанавливая стрелку гальванометра на нуль. После этого по шкале 2 отсчитывают величину m — отношение плеч на реохорде при значении сопротивления сравнения R на переключателе 5. На основании этих величин находят сопротивление исследуемого раствора по формуле

$$R_x = mR. \quad (26)$$

Кондуктометром «Импульс» (рис. 33) измеряют удельную электропроводность растворов в интервале $1-10^{-6}$ См·см⁻¹. Для выполнения измерений прибор включают в сеть при помощи выключателя 1, переключатель 5 ставят в положение «Подготовка». После установки декадных переключателей в нулевые по-

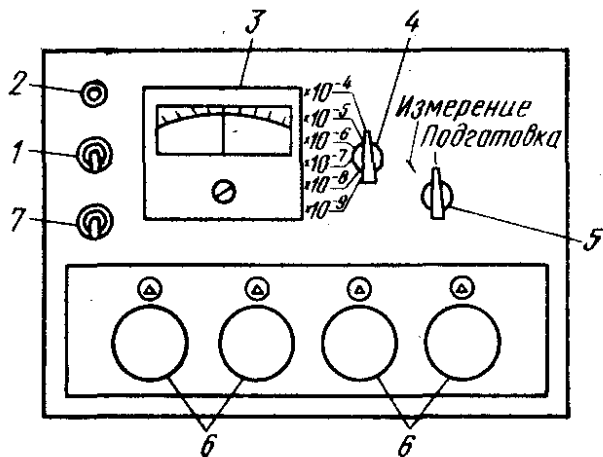


Рис. 33. Кондуктометр типа «Импульс»:

1 — выключатель; 2 — индикаторная лампа; 3 — гальванометр; 4 — переключатель диапазона измерения; 5 — переключатель; 6 — декадные переключатели; 7 — переключатель точного отсчета

ложения ставят переключатель диапазона измерения 4 на предполагаемую область величины электропроводности исследуемого раствора. Ячейку с залитым в нее исследуемым раствором подсоединяют к прибору, переключатель 5 ставят в положение «Измерение». Уравновешивание моста достигается при помощи декадных переключателей 6, о чем свидетельствует возвращение стрелки гальванометра 3 в нулевое положение. После этого переключатель 7 ставят в положение «Отсчет точно» и проводят точное уравновешивание моста при помощи последнего декадного переключателя.

Величину электропроводности получают перемножением значения, которое указано на декадных переключателях, на множитель, соответствующий положению переключателя 4.

В растворах продуктов сахарного производства с концентрацией сухих веществ 5 г/100 см³ величина удельной электропроводности практически пропорциональна содержанию растворимой золы. Исходя из этого, на XVI сессии Международной комиссии по унифицированным методам анализа в сахарной промышленности (JCUMSA) для определения золы по электропроводности в качестве официального принят метод измерения электропроводности растворов, содержащих 5 г сухих веществ в 100 см³ раствора.

Исходные растворы для измерения электропроводности готовят путем растворения в колбе вместимостью 100 см³ 5 г сахара-сырца, сахара-песка, рафинированного сахара-песка, сахара-рафинада и такого количества сиропа и мелассы, которое содержит 5 г сухих веществ. Необходимое для получения исходного раствора количество мелассы и сиропа находят из соотношения

$$g = 500/CB,$$

где g — навеска мелассы или сиропа, г; CB — содержание сухих веществ в исследуемом продукте, % к его массе.

При определении содержания золы по электропроводности в свекле для анализа используют дигерат, получаемый путем холодного водного дигерирования (52 г свекловичной каши и 356,4 см³ дистиллированной воды) с помощью размельчителя тканей свеклы РТС-2М. В связи с тем что величина электропроводности зависит от температуры, измерения следует проводить при температуре $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$.

Применяемая для получения дигерата и приготовления исходных растворов дистиллированная вода должна иметь величину удельной электропроводности не более $2 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$ ($1 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1} = 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$). Если ее величина выше, необходимо из полученного значения удельной электропроводности раствора вычесть величину удельной электропроводности дистиллированной воды, применяемой для приготовления раствора, и

на основании скорректированной таким образом величины рассчитать содержание золы в продукте.

Содержание золы по электропроводности в мелассе и сиропе (в % к массе продукта)

$$Z_k = 18\kappa f \cdot 10^{-4}, \quad (27)$$

где κ — удельная электропроводность, $\text{мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$; f — переводной коэффициент, принимаемый для сиропа равным 5, а для мелассы — 20.

Содержание золы по электропроводности в сахаре-песке и сахаре-рафинаде рассчитывают по уточненным ВНИИСПом уравнениям;

для рафинированного сахара-песка и сахара-рафинада

$$Z_k = 14,27\kappa - 0,0006; \quad (28)$$

для сахара-песка зольностью 0,02—0,05 %

$$Z_k = 11,76\kappa - 0,0031; \quad (29)$$

для сахара-песка зольностью 0,05—0,08 %

$$Z_k = 13,60\kappa - 0,0040. \quad (30)$$

§ 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЕЙ КАЛЬЦИЯ

Соли кальция, образующиеся главным образом при дефеко-сатурационной очистке диффузионного сока, значительно влияют на последующие технологические процессы и могут быть источниками загорания теплообменной аппаратуры.

В процессе очистки только часть кислот диффузионного сока (щавелевая, фосфорная, винная, лимонная, серная) образует с ионом Ca^{2+} осадки, удаляемые при фильтровании. Остальные кислоты (молочная, яблочная, глутаровая, аспарагиновая, глутаминовая и др.), содержащиеся в диффузионном соке, дают с известью растворимые соли.

Повышенное содержание солей кальция в сиропе и оттеках затрудняет уваривание утфелей, ухудшает качество сахара и увеличивает содержание сахара в мелассе. Поэтому содержание солей кальция в соке II сатурации является одним из важных показателей его качества.

Для определения содержания солей кальция в продуктах сахарного производства общепринятым является комплексометрический метод.

Комплексометрический метод

Метод основан на образовании внутрикомплексных соединений ионов металлов со специальными комплексообразующими реагентами под названием комплексоны, в состав которых вхо-

дят аминоексусные группировки. Важнейшими из комплексонов являются этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), трудно растворимая в воде, и ее двунариевая соль, легко растворимая в воде, известная под названием трилона Б.

Последний является универсальным лигандом для ионов большинства металлов. С катионами металлов трилон Б образует комплексные соединения в соотношении 1 : 1. Образующиеся при этом комплексы обладают большой устойчивостью, хорошо растворимы в воде, что позволяет использовать трилон Б для титриметрического определения солей кальция.

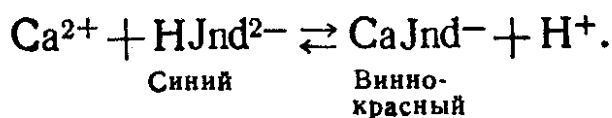
Комплексометрическое титрование проводят в присутствии металлоиндикаторов. Последние образуют с определяемыми ионами комплексы, цвет которых отличается от цвета незакомплексованного индикатора. Комплексы ионов металлов с металлоиндикаторами менее устойчивы, чем с комплексом. Такие комплексы образуются только в избытке металла и разрушаются по мере связывания свободных ионов металла в комплексоны с изменением окраски раствора.

В методах комплексометрического титрования в качестве индикаторов применяют хромоген черный или кислотный хромовый темно-синий (кислотный хромовый синий Т, КХТС). Второй индикатор дает более четкий переход окраски, поэтому он и применяется чаще. Индикатор хромовый синий имеет синий цвет, а его комплексы с металлами окрашены в красный цвет. Этот индикатор в щелочной среде образует окрашенные комплексы с Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} и др. Поэтому методом комплексометрического титрования с применением этого индикатора определяется суммарное количество катионов. Поскольку в продуктах сахарного производства преобладают ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , то этим методом определяют их общее количество, которое выражают в процентах CaO .

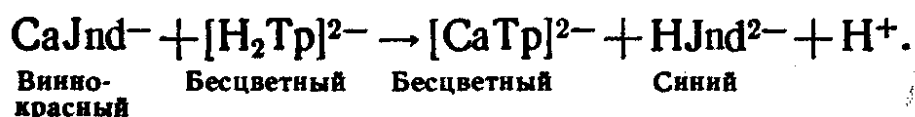
Комплексометрическое титрование проводят в щелочной среде, способствующей образованию более устойчивых комплексов.

Для создания щелочной среды используют аммиачный буферный раствор, который способствует предотвращению гидролиза комплексов. Содержание солей кальция можно определять методом прямого или обратного титрования. При прямом титровании пробу исследуемого раствора титруют раствором трилона Б. В присутствии индикатора хромового синего цвет раствора изменяется из винно-красного в синий.

Смесь, получаемая при добавлении к исследуемому (бесцветному) раствору индикатора, вначале имеет винно-красный цвет вследствие образования окрашенного комплекса по реакции



При добавлении раствора трилона Б комплекс CaJnd^- разрушается, так как ионы металла связываются трилоном Б (Тр) в более прочный комплекс, а анионы индикатора (HJnd^{2-}) накапливаются в растворе, сообщая ему синюю окраску:



При обратном титровании к исследуемой пробе добавляют избыток трилона Б. Индикатор и количество непрореагировавшего комплексона оттитровывают раствором MgSO_4 . Окраска раствора в этом случае переходит из синей в винно-красную. Методы обратного титрования обычно применяют для определения солей кальция в темноокрашенных продуктах.

В этих методах для титрования используют 0,0357 н. (1/28 н.) раствор трилона Б, 1 см³ которого соответствует 1 мг СаО. Титр раствора трилона Б устанавливают по хлориду кальция или сульфату магния, приготовленным из фиксаналов.

При анализе 10 г сока II сатурации (или 2—5 г сиропа, 1 г мелассы) переводят в коническую колбу вместимостью 250 см³, добавляют 100 см³ дистиллированной воды, 5 см³ аммиачного буферного раствора, 1 см³ 2%-ного раствора Na_2S (для связывания ионов Fe^{2+} , затрудняющих переход окраски индикатора вследствие образования с ним комплексов, окрашенных в темно-коричневый цвет), 7—8 капель индикатора хромового синего.

После добавления индикатора раствор приобретает винно-красный цвет. Этот раствор титруют 0,0357 н. (1/28 н.) раствором трилона Б до перехода окраски из винно-красной в зеленовато-синюю. Подобным же образом проводят глухой опыт со 100 см³ дистиллированной воды. Содержание солей кальция и магния в исследуемом продукте (в % СаО к массе продукта)

$$X = \frac{1(V_1 - V_2)f \cdot 100}{1000 g} = \frac{0,1(V_1 - V_2)}{g}, \quad (31)$$

где V_1 — количество 0,0357 н. (1/28 н.) раствора трилона Б, пошедшее на титрование навески исследуемого продукта, см³; V_2 — количество 0,0357 н. (1/28 н.) раствора трилона Б, пошедшее на титрование 100 см³ дистиллированной воды, см³; g — навеска продукта, г; f — поправочный коэффициент раствора трилона Б.

В целях возможного сопоставления количества солей кальция и магния в продуктах с разной концентрацией сухих веществ содержание солей кальция пересчитывают на 100 частей сухих веществ по уравнению

$$X = \frac{10(V_1 - V_2)f}{gCB}. \quad (32)$$

При обратном титровании, как и при прямом, в колбу помещают навеску исследуемого продукта, дистиллированную воду, буферный раствор, известное количество трилона Б. После этого к раствору прибавляют индикатор, за счет которого раствор окрашивается в зеленовато-синий цвет, так как все ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} связаны в комплексы трилоном Б, добавленным в избыточном количестве.

Избыток трилона Б оттитровывают 0,0357 н. (1/28 н.) раствором MgSO_4 до перехода синей окраски в винно-красную. По разнице между количеством трилона Б, добавленным к исследуемой пробе, и избыточным количеством трилона Б, определяемым титрованием MgSO_4 , находят количество трилона Б, пошедшего на связывание в комплексы Ca^{2+} и Mg^{2+} . На основании этого количества затем по формулам (31) и (32) рассчитывают содержание солей Ca^{2+} и Mg^{2+} в процентах к массе продукта или на 100 частей сухих веществ.

В продуктах сахарного производства ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} связаны с анионами как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных кислот (например, полигалактуроновая кислота и продукты ее гидролиза). В этой связи раздельное определение низко- и высокомолекулярных солей кальция позволяет глубже вскрыть причину накопления солей кальция в продуктах сахарного производства.

Для определения высокомолекулярных солей кальция (т. е. солей, в которых ионы Ca^{2+} связаны с высокомолекулярными соединениями) в МТИППе разработан метод, состоящий в том, что высокомолекулярные соли кальция осаждают спиртом. Осаждение проводят так же, как и при определении содержания коллоидов по методу А. В. Думанского и С. Е. Харина. Осадок высокомолекулярных соединений отделяют фильтрованием через бумажный фильтр, а затем растворяют его дистиллированной водой. В полученном растворе комплексометрическим методом находят содержание высокомолекулярных солей кальция.

Раздельное определение содержания солей кальция и магния

Комплексометрический метод с применением индикатора хромогена темно-синего позволяет определять суммарное содержание солей кальция и магния. Однако определение этим методом солей кальция в темноокрашенных продуктах (утфель, оттеки, меласса) весьма затруднено и связано с ошибками из-за перекрывания окраски индикатора собственной окраской раствора даже при очень сильном разбавлении продукта.

В МТИППе разработан новый селективный комплексометрический метод определения в продуктах сахарного производства

только одних ионов Ca^{2+} [А. с. 732741 (СССР). — Б. И., 1980, № 17]. Метод заключается в том, что в качестве индикатора используется кальконкарбоновая кислота, образующая в щелочной среде с ионами Ca^{2+} соединение красного цвета.

В отличие от Ca^{2+} ионы магния с кальконкарбоновой кислотой не образуют красной окраски, поэтому применение в качестве индикатора кальконкарбоновой кислоты позволяет определять в растворе только ионы кальция. При титровании трилоном Б раствора, содержащего Ca^{2+} и индикатор, ионы металла переходят от индикатора к трилону Б; при этом выделяется свободный индикатор. В точке эквивалентности красная окраска раствора переходит в зеленую.

Специфической особенностью индикатора кальконкарбоновой кислоты (обусловленной наличием карбоксильной группы рядом с гидроксильной) является то, что в присутствии ионов Mg^{2+} интенсивность окраски усиливается. Поэтому добавление ионов Mg^{2+} к исследуемой пробе позволяет получить более яркую зеленую окраску раствора в точке эквивалентности, а именно: после связывания ионов Ca^{2+} трилоном Б. Благодаря этому наблюдается более четкий и яркий переход окраски в точке эквивалентности, а вследствие этого и более высокая точность определения.

При анализе 10 г сока II сатурации (2—5 г сиропа или соответствующее количество другого продукта) переводят в коническую колбу вместимостью 250—300 см³, добавляют почти 90 см³ дистиллированной воды, 8 см³ 1 н. раствора NaOH , 2 см³ 0,01 н. раствора MgSO_4 и 2,5 см³ индикатора (0,0175 г кальконкарбоновой кислоты растворяют в 50%-ном этаноле в мерной колбе вместимостью 100 см³). Эту смесь затем титруют 0,0357 н. (1/28 н.) раствором трилона Б. На основании количества трилона Б, пошедшего на титрование, по формулам (31) и (32) рассчитывают содержание солей Ca .

Для определения содержания солей Mg^{2+} вначале известным комплексометрическим методом с применением индикатора хромогена темно-синего находят суммарное содержание солей Ca^{2+} и Mg^{2+} .

В отдельной пробе комплексометрическим методом с помощью индикатора кальконкарбоновой кислоты по описанной выше методике находят содержание солей Ca^{2+} . Затем по разнице между суммарным содержанием солей Ca^{2+} и Mg^{2+} и содержанием солей Ca^{2+} находят количество солей Mg^{2+} .

Метод комплексометрического титрования обладает высокой чувствительностью, быстр и прост. Это обеспечило широкое применение данного метода в практике контроля сахарного производства.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ САХАРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

В технoхимическом контроле сахарного производства наряду с исследованием химического состава сырья и продуктов его переработки важное значение имеют определение и поддержание на заданном уровне физико-химических свойств, таких, как величина рН, щелочность, цветность, мутность, вязкость. Эти показатели существенно влияют на ход отдельных технологических процессов, выход и качество готовой продукции.

§ 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНОСТИ

При очистке, выпаривании и кристаллизации необходим тщательный и оперативный контроль величины рН и щелочности продуктов производства. Поддержание этих величин на оптимальном уровне важно не только для нормального протекания процессов очистки, но и для достижения максимального выхода готовой продукции высокого качества.

Сахароза, как известно, достаточно устойчива в щелочной среде (минимальное разложение сахарозы наблюдается при рН около 8,2). В кислой среде происходит гидролиз сахарозы, поэтому кислая реакция продуктов (за исключением диффузионного сока) в сахарном производстве вообще недопустима.

Для количественной характеристики реакции среды применяются общая кислотность или щелочность и активная кислотность или щелочность. Общая щелочность называется еще титруемой и представляет собой количество щелочи в определенном объеме анализируемого продукта.

Активная щелочность представляет собой лишь часть общей щелочности. Она обусловлена концентрацией свободных ионов гидроксила, содержащихся в растворе в данных условиях, и характеризуется величиной рН. Поэтому величина активной щелочности меньше или равна титруемой (общей) щелочности.

Продукты сахарного производства, за исключением клеточного и диффузионного соков, обычно имеют щелочную реакцию. В связи с тем что состав продуктов сахарного производства непостоянен, четкой зависимости между активной и титруемой щелочностью продуктов сахарного производства не существует.

Важными показателями качества соков относительно удаления из них солей кальция являются натуральная и эффективная щелочности.

Определение титруемой щелочности

На основании величины титруемой щелочности соков на станции очистки определяют расход извести как на отдельные сту-

пени очистки, так и на процесс в целом. Определение проводят методом кислотно-основного титрования.

В связи с тем что щелочность сока преддефекованного, дефекованного, I сатурации обусловлена главным образом добавлением на очистку извести, щелочность соков сахарного производства принято выражать в массовых долях оксида кальция (CaO).

Величина титруемой щелочности при этом определяется на основании количества пошедшего на титрование раствора и его условного титра. Так как $1 \text{ г} \cdot \text{экв. CaO} = 28 \text{ г} [(40 + 16)/2]$, то при титровании 0,1 н. раствором серной кислоты $10\,000 \text{ см}^3$ ее будут соответствовать 1 г·экв. извести, т. е. 1 см^3 раствора 1 н. раствора кислоты (условный титр) соответствует 0,0028 г извести. Однако такая величина неудобна для выполнения расчетов. Расчеты значительно упрощаются, если для титрования использовать не 0,1 н. раствор кислоты, а в 2,8 раза более слабый раствор, т. е. $1/28$ н. раствор. 1 см^3 такого раствора кислоты будет соответствовать 0,001 г CaO . При титровании пробы сока или сиропа, равной 10 см^3 , каждый 1 см^3 $1/28$ н. раствора кислоты, пошедшей на титрование, соответствует 0,01% CaO (объемная доля). Если для анализа берется навеска, равная 10 г продукта, в этом случае получим результат в массовых долях.

На сахарных заводах при определении щелочности применяют титрованные 0,1 и 1 н. растворы кислоты, но при титровании

пользуются специальным аппаратом (прибор Каппуса). В аппарате (рис. 34) имеется бюретка 2, каждое деление которой по объему в 2,8 раза меньше деления обыкновенной бюретки, т. е. равно $1/2,8 \text{ см}^3$. При использовании для титрования 0,1 и 1 н. растворов кислоты одно деление бюретки Каппуса соответствует 0,001 и 0,01 г CaO . При титровании пробы сока или сиропа, равной 10 см^3 , одно деление бюретки Каппуса при использовании 0,1 н. раствора кислоты будет соответствовать 0,01% CaO на 100 см^3 сока или 0,1% CaO на 100 см^3 при использовании 1 н. раствора кислоты.

Определение щелочности с помощью прибора Каппуса является более быстрым, но менее точным, чем применение

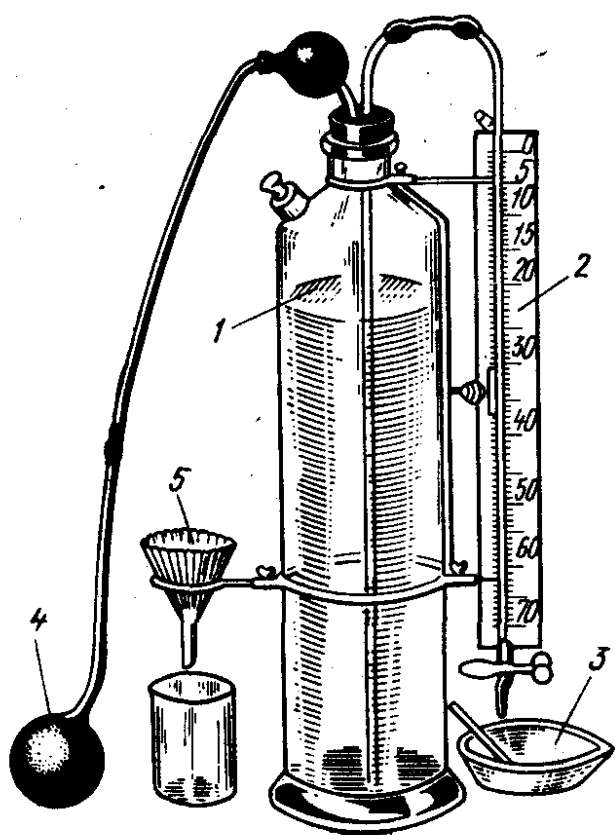


Рис. 34. Аппарат Каппуса для определения щелочности:

1 — склянка; 2 — бюретка; 3 — чашка для титрования; 4 — резиновая груша; 5 — воронка со стаканчиком для титрования

1/28 т. раствора кислоты известной концентрации и обыкновенной бюретки.

Величина определяемой титруемой щелочности продуктов при прочих равных условиях зависит от применяемого для титрования индикатора. Это связано с тем, что в продуктах содержатся соединения с разной константой диссоциации, которая оказывает влияние на определение щелочности. Так, если щелочность сока преддефекованного, дефекованного и I сатурации зависит главным образом от $\text{Ca}(\text{OH})_2$, KOH , NaOH , то щелочность нормально отсатурированного сока II сатурации в основном — от содержащегося в нем K_2CO_3 . Наличие в соке II сатурации KOH и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ может быть в том случае, когда сок недосатурирован. В пересатурированном соке наряду с K_2CO_3 содержится еще и KHCO_3 .

В нефилтрованных соках наряду с указанными выше соединениями содержится карбонат кальция, который в водных растворах дает щелочную реакцию с величиной pH немного ниже 8. Использование в качестве индикатора фенолфталеина, изменяющего окраску с малиновой (pH 10) до бесцветной в слабощелочной среде (pH 8), титрованием будут определяться $\text{Ca}(\text{OH})_2$, KOH и половина K_2CO_3 . Следовательно, при титровании с применением этого индикатора или других с такой же областью перехода определяются только соединения, которые играют важную роль в реакциях осаждения, разложения, протекающих в процессах очистки соков. KHCO_3 и CaCO_3 реакции на фенолфталеин не дают, поэтому они при использовании этого индикатора не определяются. Таким образом, применяя индикатор фенолфталеин, титриметрическим методом находят только часть титруемой щелочности, а именно величину, обусловленную OH^- и HCO_3^{2-} анионами.

В соках преддефекованном, дефекованном и I сатурации активная титруемая щелочность обусловлена главным образом количеством свободного гидрата окиси кальция (свободная известь), в соке II сатурации — количеством K_2CO_3 . При определении щелочности с применением индикатора фенолфталеина в преддефекованном и дефекованном соках, содержащих CaCO_3 , важно правильно выполнить титрование: медленное добавление кислоты при энергичном перемешивании во избежание оттитровывания части CaCO_3 . При несоблюдении этих условий часть CaCO_3 может быть оттитрована, что приведет к получению завышенных результатов.

Для исключения возможного влияния карбоната кальция, содержащегося в соках I и II сатураций, щелочность последних определяют после отделения осадка, т. е. в филтрованных соках.

При определении суммарной титруемой щелочности [$\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , KOH , CaCO_3] применяют индикатор метиловый оранжевый, изменяющий окраску с красной (pH 3,4) на

желтую (рН 4,4). Этот индикатор применяется при анализе известкового молока и соков, содержащих карбонат кальция.

На титровании с применением двух индикаторов (фенолфталеина и метилового оранжевого) основано определение в соках количества карбоната кальция, а следовательно, и количества извести, расходуемой на очистку.

При определении щелочности сульфитированного сока, сиропов, оттеков, имеющих более низкий рН, чем сок II сатурации, применяют индикатор крезоловый красный с областью перехода рН 7,2—8,8, изменяющий окраску с красной (рН 8,8) на желтую (рН 7,2). Этот индикатор дает яркую смену окраски, и поэтому его удобно использовать при анализе густых и темных продуктов.

При качественном определении щелочности ряда продуктов (мелассы, сахара и т. п.) применяют индикатор бромтимоловый синий, имеющий интервал рН перехода окраски 8—9,6, которая изменяется с желтой (рН 8) на синюю (рН 9,6).

Определение натуральной щелочности

По П. М. Силину, натуральная щелочность сока I сатурации представляет собой часть титруемой щелочности сока, которая соответствует содержанию КОН и NaOH. Величина натуральной щелочности является важной технологической характеристикой перерабатываемой свеклы. При этом, чем выше ее величина, тем больше на II сатурации образуется карбонатов щелочных металлов (K_2CO_3 , Na_2CO_3), которые осаждают соли кальция. Поэтому при переработке свеклы с большой натуральной щелочностью в соке II сатурации и сиропе содержится меньше солей кальция.

При установлении натуральной щелочности сока I сатурации определяют величину его титруемой щелочности и содержание солей кальция в нем (в % CaO) комплексометрическим методом. Из величины титруемой щелочности вычитают содержание солей кальция, получая значение натуральной щелочности (в % CaO на 100 см³).

Определение эффективной щелочности

Эффективная щелочность сока I сатурации (как и натуральная) является показателем степени возможного удаления солей кальция на II сатурации. Ее можно рассматривать как скорректированную натуральную щелочность.

Эффективная щелочность представляет собой разность между щелочностью фильтрованного сока I сатурации, определенной титрованием до рН₂₀ 9,25 (по рН-метру), и содержанием в нем солей кальция, найденным комплексометрическим методом. Отсюда следует, что эффективная щелочность меньше натуральной на величину так называемой буферной щелочности (эквивалент-

ное количество кислоты, пошедшее на титрование пробы с рН 9,25 до рН 8). Буферная щелочность не используется на II сатурации, так как последняя обычно заканчивается при рН не ниже 9.

Согласно исследованиям Бригель-Мюллера и Брюнихе-Ольсена, эффективная щелочность ближе к оптимальной щелочности сока II сатурации и хорошо коррелирует с минимумом солей кальция.

Исходя из величины эффективной щелочности можно рассчитать количество соды, которое необходимо добавить на II сатурацию в том случае, если эффективная щелочность ниже 0,005.

Количество добавляемой соды (в г/м³)

$$N_{\text{NaCO}_3} = 19 \cdot 10^3 (0,005 - Ш_{\text{эф}}), \quad (33)$$

где $Ш_{\text{эф}}$ — эффективная щелочность, % СаО.

Определение активной щелочности

Интенсивность образования осадков на преддефекации и сатурации, разложения редуцирующих веществ, амидов и сахарозы на отдельных стадиях производства находится в более тесной взаимосвязи с активной щелочностью (величиной рН), чем с титруемой. Вследствие этого часто при контроле процессов сахарного производства определение только титруемой щелочности не дает надежных результатов. Поэтому в ходе производства наряду с контролем титруемой щелочности необходимо осуществлять контроль активной щелочности.

Преимуществом контроля отдельных процессов по величине рН является возможность автоматического измерения и регистрации этой величины, что исключается при определении титруемой щелочности.

Активная щелочность, как отмечалось, обусловлена концентрацией свободных ионов гидроксила в растворе. Однозначность связи между концентрациями ионов водорода и гидроксила в растворе позволяет использовать для характеристики щелочности и кислотности раствора одну из этих величин, целесообразнее величину концентрации водородных ионов. На практике пользуются не самой величиной концентрации водородных ионов, а показателем рН, который характеризует концентрацию (активность) ионов водорода в растворе и численно равен отрицательному десятичному логарифму концентрации (активности) водородных ионов, выраженной в молях на литр. Активность представляет собой эффективную концентрацию или расчетную концентрацию ионов, уменьшенную на коэффициент активности f .

В воде или сильно разбавленных растворах концентрацию $[H^+]$ можно принимать равной активной концентрации ионов водорода, т. е. $pH = -\lg [H^+]$. Но в более концентрированных

растворах активность водородных ионов a_{H^+} уже не равна их реальной концентрации, т. е. в этом случае $pH = -\lg[H^+]/f = -\lg a_{H^+}$.

Значения активности водородных ионов можно получить, применяя для измерения концентрации водородных ионов электрометрические методы. Значение pH устанавливают потенциометрическим, кондуктометрическим или колориметрическим методом. На практике наибольшее распространение получил потенциометрический метод, характеризующийся по сравнению с другими методами анализа быстротой и простотой проведения измерений.

Потенциометрический метод основан на измерении электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента, составленного из индикаторного электрода, потенциал которого зависит от a_{H^+} , и электрода сравнения с устойчивым известным потенциалом. Электродвижущая сила элемента, составленного из этих электродов, равна разности их потенциалов, т. е.

$$E = E_{\text{инд}} - E_{\text{ср}},$$

где $E_{\text{инд}}$ — потенциал индикаторного электрода, В; $E_{\text{ср}}$ — потенциал электрода сравнения, В.

Измерив экспериментально ЭДС этого элемента и зная потенциал электрода сравнения, можно определить и потенциал индикаторного электрода. Найденная величина связана с активностью ионов водорода уравнением Нернста

$$E_{\text{инд}} = K + (0,058/n) \lg a_{H^+}, \quad (34)$$

где K — постоянная; n — заряд потенциалопределяющего иона.

Из этого уравнения можно определить величину pH .

По международному соглашению в качестве стандартного электрода сравнения принят стандартный (нормальный) водородный электрод. Поскольку он трудоемок в изготовлении и малоприспособен в обычных условиях, на практике используют другие электроды сравнения, например хлорсеребряный и каломельный.

В качестве индикаторных электродов можно использовать водородный, хингидронный, сурьмяный и стеклянный электроды. Стеклянный электрод универсален, надежен, имеет высокую точность измерений, прост в обращении. Потенциал устанавливается быстро, незначительно зависит от присутствия в исследуемом растворе окислителей, восстановителей, поверхностно-активных веществ и других ионов.

Со стеклянным электродом следует обращаться чрезвычайно осторожно, так как стенки шарообразного конца его очень тонки ($\sim 0,03$ мм). Поэтому при опускании его в раствор необходимо проследить, чтобы нижний конец электрода сравнения был на несколько миллиметров ниже, чем у стеклянного, во избежание удара последнего о дно стакана. Следует иметь в виду, что

обтирать поверхность стеклянного электрода нельзя. После употребления электрод промывают водой, закрепляют в штативе и хранят в воде или разбавленной соляной кислоте.

Электродвижущую силу, возникающую между индикаторным электродом и электродом сравнения, можно измерить разными методами. Наиболее распространенным и надежным методом измерения электродвижущей силы гальванических элементов является

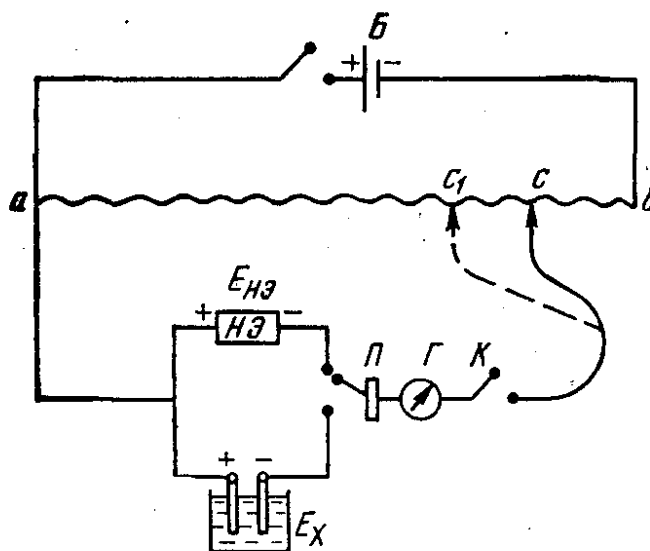


Рис. 35. Принципиальная схема измерения ЭДС

компенсационный (потенциометрический), на котором основан принцип работы разных потенциометров. Принципиальная схема измерения ЭДС компенсационным методом представлена на рис. 35. Источник тока B (обычно это кислотный или щелочной аккумулятор или высокеемкостный сухой гальванический элемент на 1,56—1,66 В) присоединен к концам a и b реохорда. Ток от аккумулятора подается через переключатель к концам реохорда. К этому же реохорду подключен нормальный элемент ($НЭ$) с известной ЭДС, например элемент Вестона, и параллельно с ним — элемент, ЭДС которого надо определить. Элементы при этом включают между подвижным контактом реохорда и одной из его клемм так, чтобы направление движения тока в них было противоположно направлению движения тока от аккумулятора, т. е. положительный полюс нормального элемента подключается к той же клемме, к какой присоединен положительный полюс аккумулятора. Затем в ту же цепь последовательно с нормальным и исследуемым элементами включают гальванометр и телеграфный ключ и, наконец, цепь замыкают ползунком на реохорде. Поскольку в данной схеме аккумулятор и каждый из элементов подключены так, что их токи идут навстречу, их ЭДС компенсируются.

Измерения можно начинать с компенсации ЭДС нормального элемента (E_{NH}). Для этого в боковую цепь (см. рис. 35) включают переключателем P насыщенный нормальный элемент. Передвигая контакт с вдоль проволоки сопротивления между концами a и b , периодическим замыканием ключа K добиваются компенсации, при которой гальванометр G покажет отсутствие тока в цепи. В таком положении падение потенциала на участке ac равно ЭДС нормального элемента.

Затем нормальный элемент выключают, включают испытуе-

мый гальванический элемент, компенсируют его ЭДС и устанавливают соответствующее значение длины участка реохорда ac_1 . Электродвижущая сила испытуемого гальванического элемента

$$E_x/E_{H_2} = ac/ac_1.$$

Большинство применяемых потенциометров рассчитано на измерение рН, поэтому их называют рН-метрами. В настоящее время на сахарных заводах применяются лабораторные рН-метры марок ЛПУ-01, рН-340, рН-121. рН-метры указанных марок принципиально не различаются, все они основаны на измерении ЭДС гальванического элемента, состоящего из стеклянного (индикаторный) и хлорсеребряного (стандартный) электродов. Порядок выполнения измерения на рН-метрах практически одинаков. Прибор рН-340 (рис. 36) отличается от прибора ЛПУ-01 большим числом диапазонов измерения рН и ЭДС.

Для повышения точности измерений прибор имеет пять диапазонов измерения рН: $-1 \div +2$; $-2 \div +5$; $5-8$; $8-11$; $11-14$. Перед началом работы к прибору подключают датчик ДЛ-02, в котором закреплены электроды и поворотный столик, на который ставится стакан с испытуемым раствором. Для этого штекер, которым оканчивается коаксиальный кабель датчика, включают в гнездо «Изм.» на задней стенке прибора. После этого прибор подсоединяют к сети (220 В), включают ручкой 7, о чем свидетельствует загорание контрольной лампочки 5, и прогревают 30 мин.

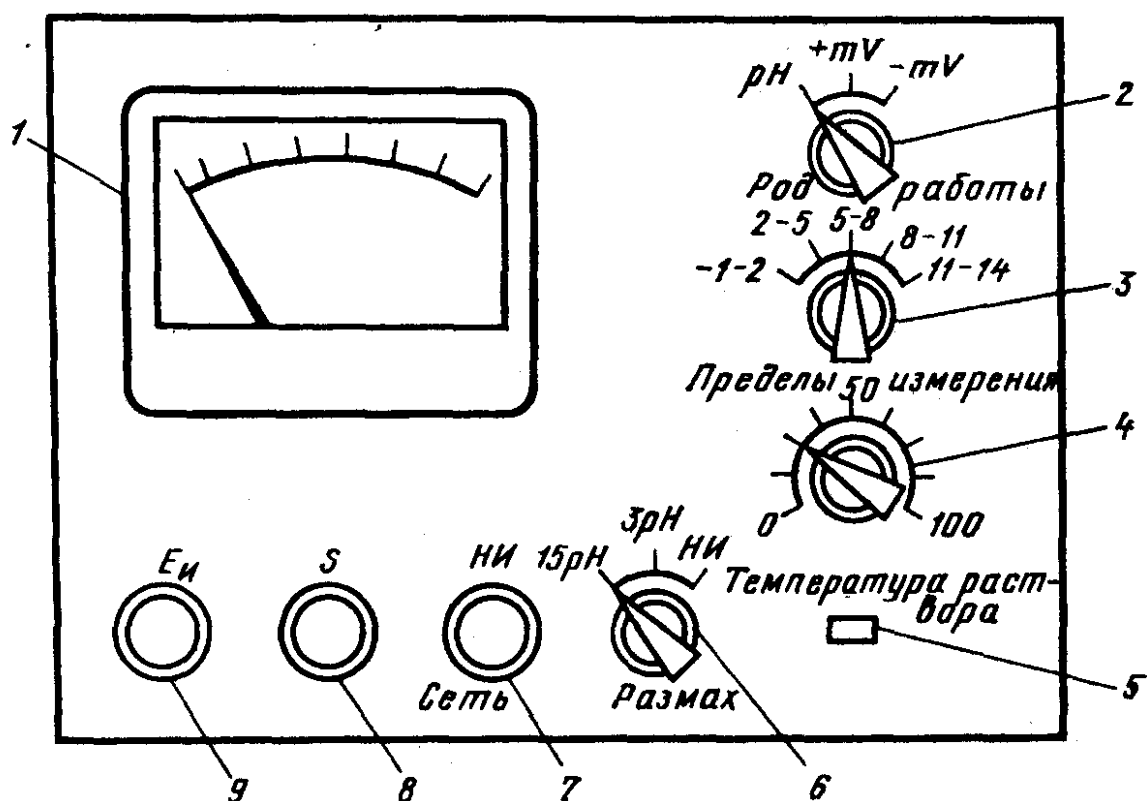


Рис. 36. Передняя панель прибора рН-340

Переключатели 2 и 3, находящиеся в правой части панели, служат для включения прибора на род работы и требуемый предел измерения. Переменные сопротивления (потенциометры E_x и S) 8, 9 служат для настройки прибора по буферным растворам; переключатель 6 «Размах» — для измерения на узком и широком диапазонах рН. Термокомпенсация при изменении температуры раствора осуществляется при помощи сопротивления 4. Отсчет показаний на широком диапазоне измерения ($-1 \div +14$) необходимо производить по нижней шкале 1 при установке переключателя 6 «Размах» в положение «15 рН»; на любом из узких диапазонов — по верхней шкале 1 при соответствующем положении переключателя 3 «Пределы измерения». Переключатель 6 устанавливают в положение «3 рН» только во время отсчета на одном узком диапазоне. Во всех остальных случаях он должен быть установлен в положение «15 рН». Отсчет величин рН по шкале прибора проводят после того, как показания примут постоянные значения (обычно примерно через 2 мин). Точность измерения рН на приборе рН-340 составляет 0,05 ед. для узких интервалов и 0,5 ед. для шкалы от -1 до $+14$ рН.

рН-метры, помимо прямых определений рН, применяют для нахождения концентрации других ионов. Так, на приборе рН-340 можно определять величину рNa, а на приборе рН-121 — еще и рAg, рNH₄. Эти измерения проводят, используя соответствующие ионселективные электроды, которые поступают в комплекте с прибором.

рН диффузионного сока, питательной воды на диффузию, соков преддефекованного, дефекованного, I и II сатураций, сульфитированного, сиропа, сиропа с клеровкой и жидкого сахара измеряют непосредственно в отобранной пробе. При определении величины рН утфелей I, II и III, аффинационного утфеля, желтых сахаров и мелассы пробу исследуемого продукта предварительно разбавляют водой с рН 7 в отношении 1:1 и затем измеряют лабораторным рН-метром значение рН₂₀. рН продуктов в производственных условиях определяют при температуре процесса, которая значительно выше комнатной. Известно, что значение рН растворов продуктов сахарного производства с повышением температуры уменьшается. Изменение величины рН с повышением температуры обусловлено, в частности, степенью диссоциации воды, которая при нагревании увеличивается, что приводит к увеличению ионного произведения воды. Вследствие этого рН воды при нейтральной ее реакции с ростом температуры уменьшается, что видно из следующих данных:

Температура, °C	10	20	25	40	50	60	100	120	140
рН	7,26	7,08	7	6,76	6,63	6,5	6,13	6	5,9

На изменение величины рН сахарных растворов с ростом температуры значительно влияет качественный и количествен-

ный состав нес сахаров, оказывающих действие на буферность продуктов.

Влияние температуры на изменение рН продуктов довольно существенно: например, если сок II сатурации при 20°C имеет рН 9,0—9,1, то при 85°C рН может быть только 7,8—7,9. Таким образом, при определении рН необходимо учитывать температуру, при которой проводилось измерение, и указывать ее индексом при рН (pH_t).

§ 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕДИМЕНТАЦИОННЫХ И ФИЛЬТРАЦИОННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

Процесс фильтрования играет важную роль в технологии сахара, так как от его протекания зависит производительность завода. Процесс фильтрования соков сахарного производства в значительной степени обусловлен физико-химическими свойствами получаемых при дефеко-сатурации осадков. Поэтому важное значение имеет определение скорости осаждения осадка сока I сатурации, его объема и фильтрационных показателей сока I сатурации, так как они зависят от технологических параметров и применяемых технологических приемов.

Определение скорости осаждения и объема осадка

Скорость осаждения частиц зависит от их размера. Поэтому седиментационный анализ позволяет судить о размере частиц, который влияет на процесс фильтрования. Определение скорости осаждения нефилтрованного сока I сатурации проводят в стеклянном цилиндре диаметром 30 и высотой 350—400 мм с наклеенной полоской миллиметровой бумаги. Отобранную пробу сока I сатурации из контрольного ящика сатуратора хорошо перемешивают, быстро выливают в цилиндр до метки и включают секундомер. Через 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 15, 20 и 25 мин отмечают и записывают число делений, соответствующих границе раздела осветленного сока и осадка. Полученные данные наносят на график, откладывая по оси ординат высоту слоя осадка (неосветленного сока), а по оси абсцисс — время. На построенной таким образом кривой седиментации наблюдаются две стадии процесса: осаждение и сгущение осадка.

Седиментационные свойства оценивают по средней скорости осаждения S . При нормальной работе сокоочистительного отделения $S=2\div 2,5$ см/мин. Такая величина скорости осаждения необходима для нормальной работы отстойников.

Объем осадка V определяют спустя 25 мин после начала осаждения. При нормальной работе сокоочистительного отделения $V=15\div 20\%$.

При оперативном заводском контроле ограничиваются определением скорости осаждения за первые 5 мин, отмечая это соответственно индексом при S (S_5).

Определение фильтрационных показателей

Показателями нефilterованного сока I сатурации, определяемыми на сахарных заводах, являются фильтрационная способность и величина фильтрационного коэффициента F_k , которая характеризует сопротивление слоя осадка на фильтре.

Инструкцией по химико-техническому контролю и учету сахарного производства рекомендуется определение этих показателей проводить в зависимости от применяемого на заводе оборудования. Если на заводе процесс фильтрования проводят под давлением, то определяют фильтрационную способность сока I сатурации под давлением. На заводах, применяющих фильтрование под вакуумом, определяют величину F_k .

Определение фильтрационной способности под давлением проводят на установке, изображенной на рис. 37.

В сборник 3 помещают примерно 1 л нефilterованного сока I сатурации. Фильтр (рис. 38) заряжают холстом, предварительно прокипяченным в воде. После нагревания сока в сборнике, осуществляемого пропусканием воды из термостата, до 85°C создают давление 0,1 МПа и открывают кран подачи сока на фильтр. По секундомеру отмечают время, требуемое для получения 250 см^3 фильтрованного сока.

Считается, что время, затраченное на получение 250 см^3 фильтрата в таких условиях фильтрования, характеризует фильтрационную способность сока: при продолжительности процесса до 3 мин фильтрование считается хорошим, от 3 до 8 мин — удовлетворительным, свыше 8 мин — затрудненным.

Определение фильтрационного коэффициента проводят на микрофилт্রে конструкции Дедека — Иванченко (рис. 39). Фильтрующим элементом микрофилтра является фильтровальная бумага, укладываемая на подкладочное сито (мелкое центрифужное сито). Площадь поверхности фильтрования микрофилтра равна 2 см^2 . Микрофилтр соединяют резиновой трубкой со стеклянной бюреткой вместимостью 10 см^3 , имеющей шкалу с делениями 2 см^3 . Бюретка, в свою очередь, соединена с буферной емкостью 6, предназначенной для поддержания постоянного разрежения. Для определения фильтрационного коэффициента $300\text{—}500\text{ см}^3$ сока I сатурации температурой около 75°C наливают в стеклянный химический стакан вместимостью 750 см^3 и опускают в него стальной стерженек. Стакан помещают в магнитную мешалку 1, включают электрообогрев и перемешивание. При этом перемешивание осадка регулируют так, что бы он находился во взвешен-

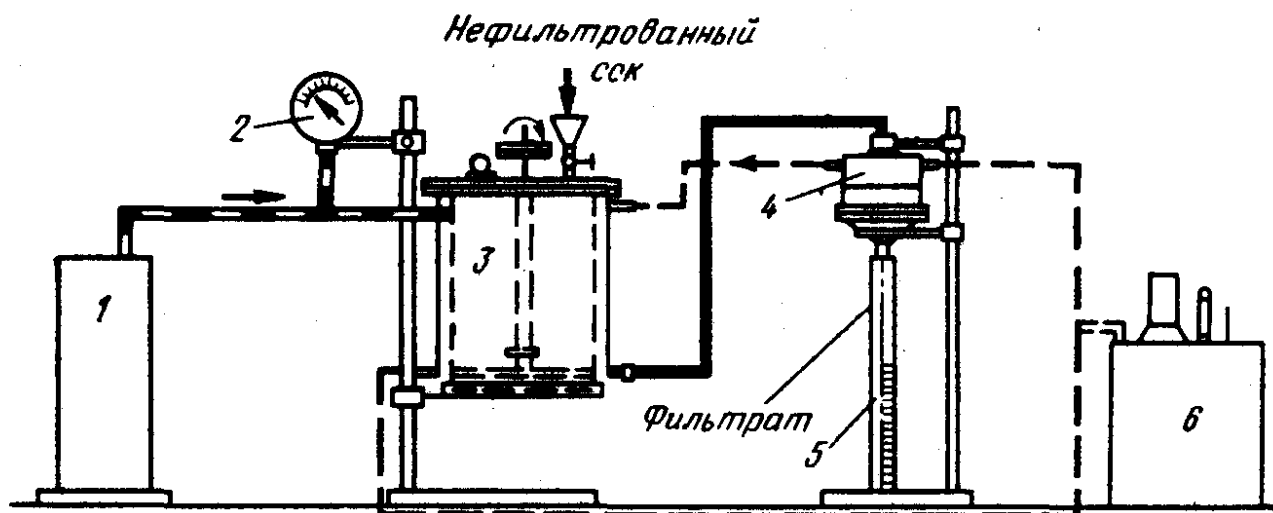


Рис. 37. Установка для определения фильтрационных показателей сока I сатурации:

1 — воздушный насос; 2 — манометр; 3 — сборник сока; 4 — лабораторный фильтр; 5 — мерный цилиндр; 6 — термостат

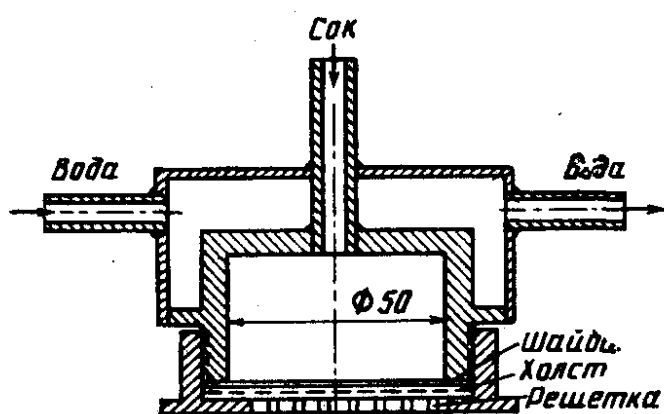


Рис. 38. Устройство лабораторного фильтра

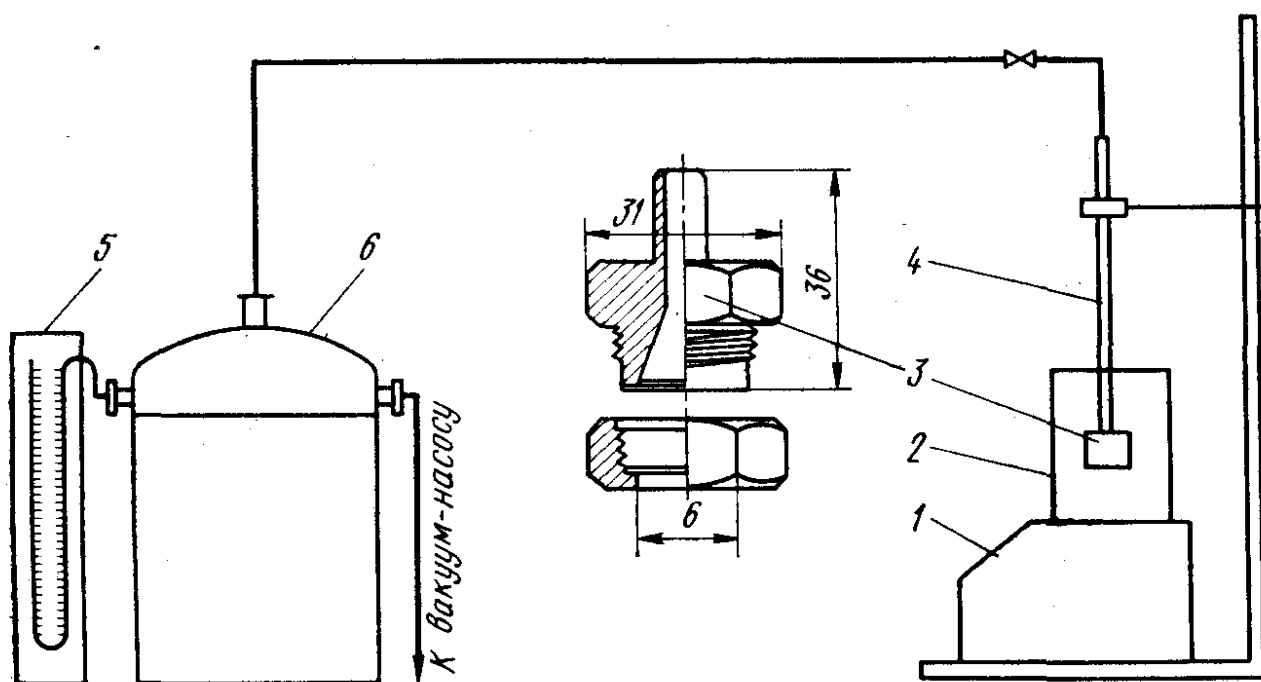


Рис. 39. Микрофильтр и схема установки для определения фильтрационного коэффициента:

1 — магнитная мешалка; 2 — стеклянный стакан; 3 — микрофильтр; 4 — бюретка; 5 — мановакуумметр; 6 — буферная емкость

ном состоянии. Температуру доводят до 65°C, а разрежение — до 0,053 МПа. После достижения этих параметров открывают вентиль и фиксируют по секундомеру продолжительность прохождения фильтрата в бюретке (в с) между отметками 2—4 (τ_1) и 6—8 см³ (τ_2). Величину F_k (в с/см²) рассчитывают по формуле

$$F_k = \frac{\tau_2 - \tau_1}{2}, \quad (35)$$

где 2 — площадь поверхности фильтрования, см².

При $F_k < 3$ фильтрование на вакуум-фильтрах считается хорошим, при $F_k = 3 \div 6$ — удовлетворительным, а при $F_k > 6$ — плохим. Не следует забывать, что величина F_k — это не скорость фильтрования, а фильтрационное сопротивление осадка.

§ 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ

Вязкость — важная физико-химическая характеристика жидкостей, оказывающая влияние не только на механические процессы (например, перемещение жидкостей по трубам, перемешивание), но и на технологические, такие, как сатурация, кристаллизация, центрифугирование и т. д. Особенно значительно влияет вязкость на скорость кристаллизации сахарозы.

На основании величины вязкости (точнее, консистенции) разработаны и применяются в производстве автоматические системы уваривания utfелей.

От величины вязкости отделяемого при центрифугировании utfелей межкристального раствора зависит производительность центрифуг, а также содержание сахара в мелассе. Последнее обусловлено концентрацией сухих веществ в мелассе, величина которой зависит от вязкости отделяемой мелассы.

Контроль вязкости мелассы весьма важен для снижения содержания сахара в мелассе, так как именно на основании ее вязкости устанавливается концентрация сухих веществ в нормальной мелассе.

Вязкость является одной из важнейших характеристик реологических свойств системы. Исходя из реологических свойств, жидкообразные системы классифицируют на ньютоновские и неньютоновские жидкости.

Ньютоновскими жидкостями являются системы, вязкость которых не зависит от напряжения сдвига и является постоянной величиной в соответствии с законом Ньютона. Неньютоновские жидкости не следуют закону Ньютона, их вязкость зависит от напряжения сдвига. Соки, оттеки и меласса представляют собой ньютоновские жидкости, utfели относятся к неньютоновским жидкостям.

Для определения вязкости ньютоновских жидкостей применяют различные методы: капиллярной вискозиметрии, падающего шарика с пузырьком воздуха и др.

Метод капиллярной вискозиметрии

Метод основан на измерении времени истечения из вискозиметра исследуемого раствора. Конструкции капиллярных вискозиметров представлены на рис. 40. Вискозиметр Уббелюде в отличие от вискозиметра Оствальда снабжен боковой трубкой, припаянной к пространству под капилляром и связанной с атмосферой. Благодаря наличию этой трубки уменьшается влияние поверхностного натяжения вытекающей жидкости на вязкость.

При работе с капиллярными вискозиметрами определяют время вытекания жидкости, заключенной в объеме между метками a и b , и рассчитывают динамическую вязкость по формуле Пуазейля (в Па·с)

$$\eta = \frac{\pi r^4 h g}{8 V l} d \tau, \quad (36)$$

где r — радиус капилляра, см; h — высота слоя жидкости, см; g — ускорение свободного падения, см/с²; V — объем вытекающей жидкости, см³; l — длина капилляра, см; d — плотность жидкости, г/см³; τ — время вытекания жидкости, с.

Выражение $\frac{\pi r^4 h g}{8 V l} = k$ является постоянной величиной для данного вискозиметра. Постоянную вискозиметра k находят на основании измерения времени вытекания τ_0 жидкости известных вязкости η_0 и плотности d_0 из формулы

$$k = \eta_0 / d_0 \tau_0. \quad (37)$$

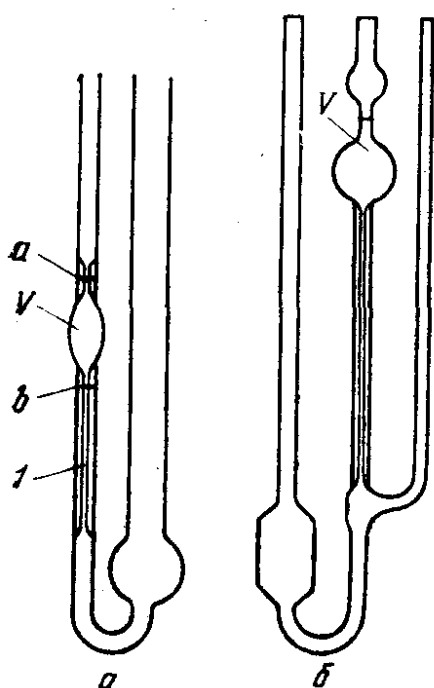
Пользуясь величиной k , вязкость жидкости рассчитывают по уравнению

$$\eta = k d \tau. \quad (38)$$

Капиллярные вискозиметры имеют размер капилляра от 0,3 до 0,7 мм, что позволяет измерять вязкость в широком диапазоне. При выборе размера вискозиметра следует иметь в виду, что время вытекания жидкости должно составлять от 1 до 3 мин. В противном случае точность определения вязкости будет низкой.

Рис. 40. Капиллярные вискозиметры:

a — вискозиметр Оствальда (l — капилляр; V — объем между делениями a и b); b — вискозиметр Уббелюде



При измерении вязкости жидкости капиллярным вискозиметром вначале необходимо определить постоянную вискозиметра. Для определения постоянной вискозиметра k можно использовать насыщенный при 20°C сахарный раствор (концентрация сухих веществ 67,1%), вязкость которого при температуре 20°C равна 0,224 Па·с.

Метод падающего шарика

В сахарном производстве для определения вязкости меласс широко используется метод падающего шарика. В основе метода лежит измерение скорости (времени) свободного падения в жидкости шарика известных объема и массы. В этом случае динамическую вязкость находят по уравнению Стокса (в Па·с)

$$\eta = \frac{2}{9} \frac{r^2 (d - d_0)}{v} g, \quad (39)$$

где r — радиус шарика, см; d и d_0 — плотность материала шарика и жидкости соответственно, г/см³; v — скорость падения шарика, см/с; g — ускорение свободного падения, см/с².

Вискозиметром такого типа является вискозиметр Гепплера (рис. 41). Мерная трубка 2 помещена в стеклянный цилиндр 1, выполняющий роль термостата. На мерной трубке имеются две метки на расстоянии 100 мм одна от другой.

Цилиндр с мерной трубкой при помощи рамки крепятся шарнирно к станине. Мерную трубку заполняют испытуемой жидкостью, опускают в нее шарик и фиксируют время падения шарика от одной метки до другой. К вискозиметру дается набор шариков разного диаметра. К каждому шарiku прилагается таблица, в которой по времени его падения без вычислений можно найти величину вязкости.

Прилагаемый набор шариков позволяет измерять вязкость жидкостей от 0,05 до 40 Па·с. Для работы с этим вискозиметром требуется око-

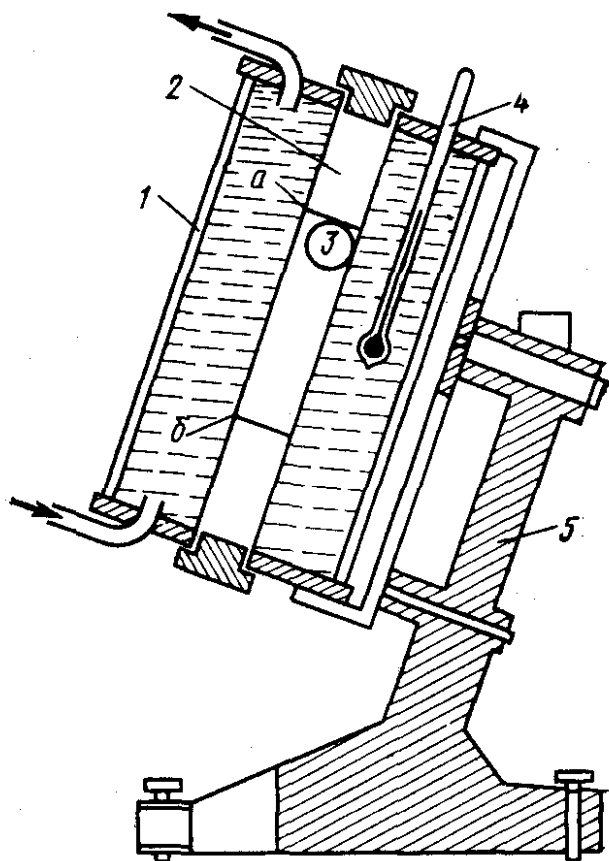


Рис. 41. Вискозиметр Гепплера:

1 — стеклянный цилиндр; 2 — мерная трубка; 3 — шарик; 4 — термометр; 5 — станина; а и б — метки

ло 50 см³ жидкости, т. е. примерно в 20 раз больше, чем для капиллярного.

В связи с тем что вязкость жидкостей сильно зависит от температуры, последнюю в процессе измерений следует поддерживать за счет термостатирования с точностью до 0,1°C.

Метод всплывающего пузырька воздуха

Этот метод положен в основу конструкции вискозиметра Штейнера, в котором при определении вязкости жидкости измеряют время всплывания пузырька воздуха в трубке, установленной вертикально и заполненной испытуемой жидкостью.

Вискозиметр Штейнера (рис. 42) состоит из стеклянной трубки длиной около 175 мм с внутренним диаметром 7—8 мм. Трубка с обоих концов закрыта каучуковыми пробками, в одну из которых вставлена тонкая стеклянная трубка (диаметром около 1 мм). Трубку заполняют испытуемой жидкостью, помещают в штатив и вместе с ним погружают в водяной термостат. После термостатирования прибор вынимают из штатива, быстро перевертывают на 180° и измеряют время подъема пузырька между двумя метками *a* и *b*.

В МТИППе П. М. Силиным и И. Ф. Бугаенко предложена модернизированная конструкция вискозиметра Штейнера (рис. 43). В нем стеклянная трубка помещается в стеклянный цилиндр, закрытый с обоих концов каучуковыми пробками, через который с помощью ультратермостата непрерывно прокачивается вода необходимой температуры. Трубку заполняют мелассой и оставляют пространство для воздуха высотой 1 см (размер пузырька воздуха устанавливается по двум меткам на трубке).

Держателями, представляющими собой две резиновые пластины с отверстиями в центре и по краям, трубка крепится в цилиндре, который хомутиками укреплен в рамке, поворачивающейся около оси. Цилиндр устанавливается всегда в вертикальное положение с помощью фиксатора. Точное вертикальное положение трубки контролируется по уровнемеру. Термометр, укрепленный в цилиндре с помощью каучуковой пробки, позволяет контролировать температуру при измерении вязкости.

Такая конструкция вискозиметра позволяет работать с набором трубок разного диаметра и длины. Наиболее удобно применение трубки с внутренним диаметром 9 мм и расстоянием между метками 100 мм. Время всплывания пузырька воздуха в такой трубке для меласс с содержанием сухих веществ 79—81% и температуре 40°C составляет 25—40 с.

Зависимость между вязкостью η и временем подъема пузырька для вискозиметра Штейнера аналогична таковой для

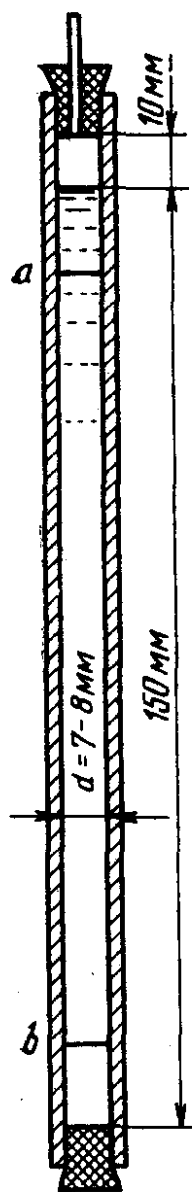


Рис. 42. Вискозиметр Штейнера

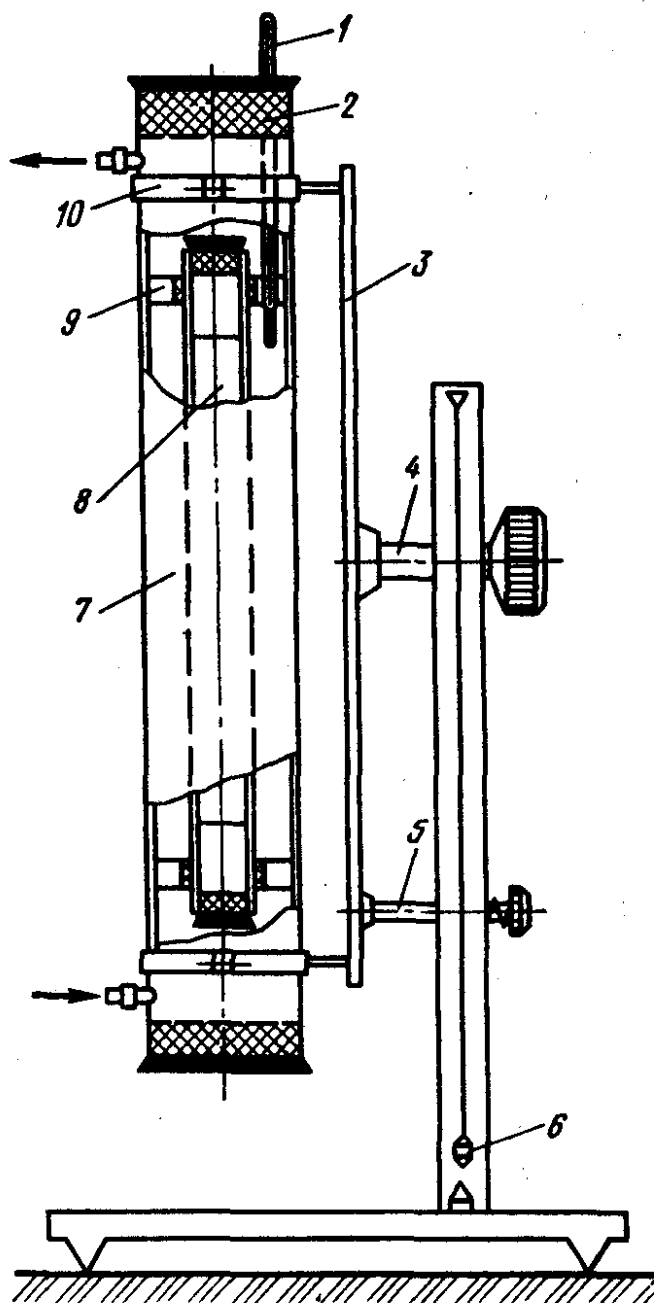


Рис. 43. Вискозиметр для мелассы:
1 — термометр; 2 — резиновая пробка; 3 — рамка; 4 — ось; 5 — фиксатор; 6 — уровень; 7 — стеклянный цилиндр; 8 — стеклянная трубка; 9 — держатель; 10 — хомут

вискозиметра Гепплера и имеет вид уравнения (38), в котором k означает постоянную трубки. Последнюю находят, используя мелассу, вязкость которой предварительно определена, например, с помощью вискозиметра Гепплера. Применение мелассы позволяет снизить влияние поверхностного натяжения на скорость подъема пузырька воздуха и тем самым на точность измерения вязкости. Точность определения вязкости с помощью вискозиметра с пузырьком воздуха составляет 3—5%.

Вязкость меласс определяют с помощью вискозиметра Гепплера или модернизированного вискозиметра Штейнера. На точность определения оказывает влияние правильность под-

готовки исследуемой пробы. П. М. Силин рекомендует определять вязкость мелассы при содержании в ней сухих веществ 78—80% и температуре 30°C. Перед определением пробу мелассы нагревают примерно в течение 1 ч на водяной бане при температуре 80°C в герметически закрытой каучуковой пробкой банке. Это необходимо для растворения мелких кристаллов, содержащихся в мелассе и влияющих на величину вязкости.

На величину вязкости мелассы оказывают влияние и пузырьки воздуха, которые могут содержаться в пробе. Поэтому перед определением пробу, нагретую до 80°C, выдерживают в течение нескольких минут, чтобы пузырьки воздуха всплыли.

Контроль кристаллизации утфеля последнего продукта по чистоте нормальной мелассы основывается на том, что нормируемая вязкость насыщенной мелассы при температуре 40°C при отделении ее на быстроходных центрифугах равна 7,1 Па·с. Этому значению вязкости соответствует величина сухих веществ в нормальной мелассе. Вязкость же меласс, как известно, в значительной степени зависит от качества перерабатываемой свеклы.

П. М. Силиным разработана номограмма вязкости (рис. 44), позволяющая на основании величины вязкости мелассы, измеренной при какой-либо температуре и концентрации сухих веществ, определять вязкость ее при других значениях температуры и концентрации сухих веществ.

Номограмма значительно упрощает определение нормальных сухих веществ нормальной мелассы. Пользоваться ею несложно. Нужно найти величину нормальных сухих веществ мелассы, т. е. при вязкости 7,1 Па·с и температуре 40°C, если ее вязкость, измеренная при 24,5°C и концентрации сухих веществ 79,9%, оказалась равной 6 Па·с. Для этого на номограмму наносят точку *a*, соответствующую вязкости 6 Па·с и температуре 24,5°C. При повышении температуры до 40°C вязкость будет снижаться параллельно наклоняющимся прямым до точки *b*, соответствующей 40°C. Эту точку (вязкость 1,25 Па·с) переносят на ординату, соответствующую концентрации сухих веществ 78,9% (точка *c*). С увеличением концентрации сухих веществ вязкость мелассы будет повышаться параллельно восходящим прямым номограммы и достигнет точки *d*, соответствующей вязкости 7,1 Па·с. Содержание сухих веществ, соответствующее этой вязкости, находят на абсциссе, опуская на нее перпендикуляр из точки *d*. Их содержание равно 82,5%.

Величина вязкости утфеля, особенно последней кристаллизации, играет важную роль в процессе его истощения и значительно влияет на содержание сахара в мелассе.

Вязкость утфеля зависит от вязкости межкристального

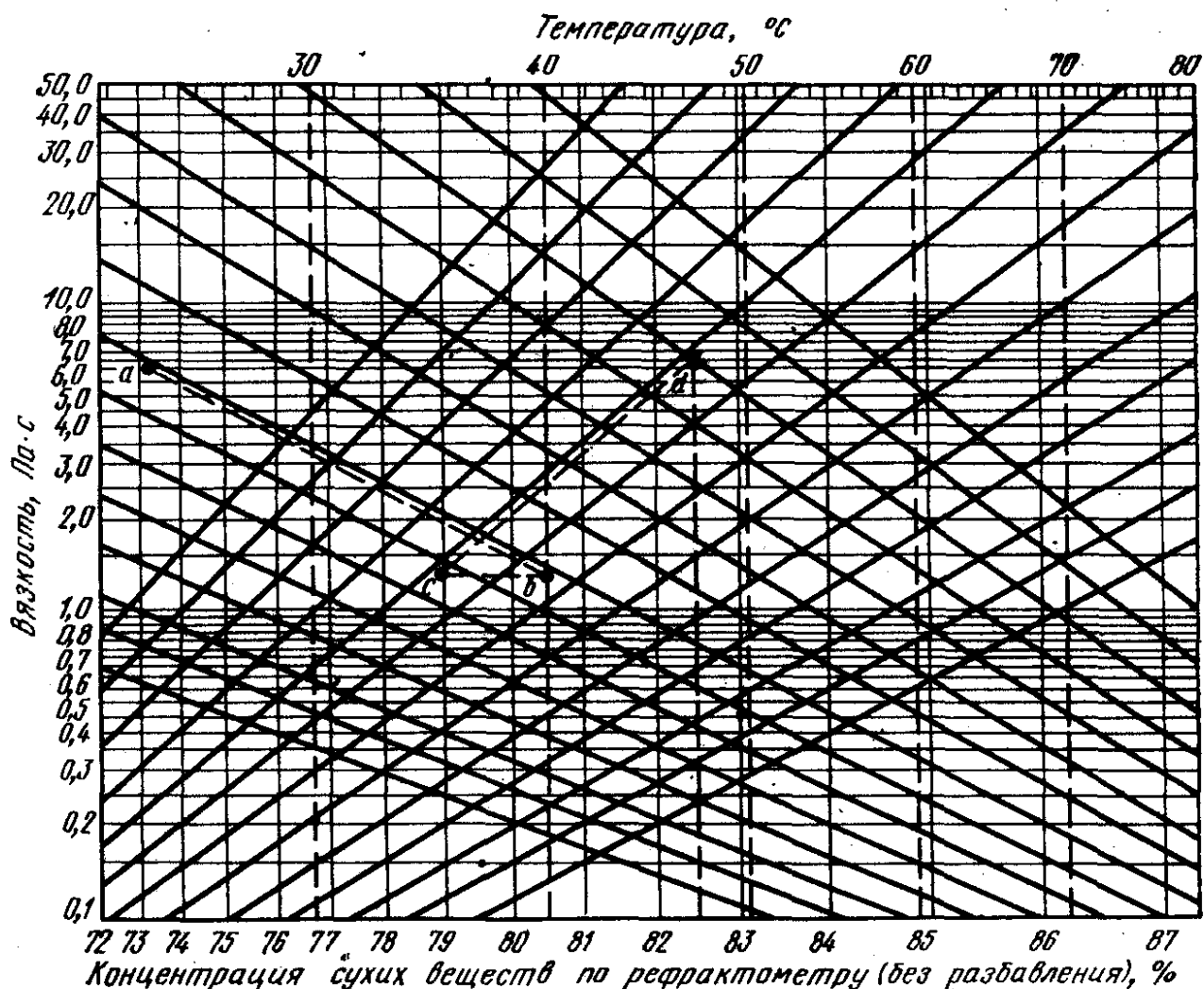


Рис. 44. Номограмма вязкости мелассы

раствора утфеля и содержания кристаллов в нем. Зная эти параметры, можно найти вязкость утфеля (в Па·с), используя уравнение Вагнеровского:

$$\ln \eta_{\text{ут}} = \ln \eta_{\text{м.р}} + 0,01326 C B_{\text{м.р}} \frac{K/100}{0,85 - K/100}, \quad (40)$$

где $\eta_{\text{м.р}}$ — вязкость межкристалльного раствора, Па·с; K — содержание кристаллов в утфеле, %.

Непосредственное определение вязкости утфелей на сахарных заводах не проводится.

§ 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦВЕТНОСТИ

Одним из показателей качества сахара-песка является его цветность, которая согласно требованиям ГОСТ 21—57 должна быть не более 0,8 усл. ед.; рафинированный сахар вообще не должен иметь окраски.

Цветность готовой продукции значительно зависит от концентрации красящих веществ в промежуточных продуктах са-

харного производства. В процессе производства красящие вещества образуются главным образом при сгущении и уваривании сиропа. Их концентрация, обуславливающая цветность продуктов, зависит от параметров проведения этих процессов. В этой связи для получения готовой продукции высокого качества необходим оперативный контроль не только цветности готовой продукции, но и тщательный контроль цветности продуктов производства.

Известно, что окраска растворов связана с их способностью поглощать световые излучения определенной длины волны. Если раствор вещества (или твердое вещество) поглощает лучи из видимой части спектра (400—760 нм), то он окрашен. Окраска его в этом случае обусловлена той частью светового потока, которая не была при прохождении через раствор вещества поглощена. Так, продукты сахарного производства имеют окраску от желтой до темно-коричневой, что обусловлено поглощением ими синих, голубых и фиолетовых лучей. Не поглощаемые продуктами желтые, зеленые, красные и оранжевые лучи и придают им соответствующую окраску. Таким образом, цвет светового излучения, прошедшего через раствор, отличается от цвета поглощенной его части и является как бы кажущимся цветом вещества (дополнительным цветом).

Интенсивность поглощения светового излучения, проходящего через раствор вещества, определяется законом Бугера—Ламберта—Бера

$$J = J_0 \cdot 10^{-\varepsilon cl}, \quad (41)$$

где J_0 — интенсивность падающего светового потока; J — интенсивность светового потока после прохождения через раствор; ε — коэффициент поглощения или погашения; c — концентрация раствора поглощающего вещества.

В логарифмической форме уравнение (41) запишется так:

$$\lg \frac{J_0}{J} = \varepsilon cl. \quad (42)$$

Коэффициент поглощения или погашения ε характеризует поглощение раствора при его концентрации и толщине, равных единице, и является оптической характеристикой данного вещества.

Величина десятичного логарифма поглощения (I_0/I), характеризующая поглощательную способность вещества в растворе, называется оптической плотностью. Отсюда

$$\lg \frac{J_0}{J} = D = \varepsilon cl. \quad (43)$$

Значение поглощения D может быть определено по шкале прибора. В ряде приборов наряду со шкалой поглощения имеется и шкала пропускания T (в %):

$$T = J/J_0 \cdot 100.$$

Некоторые приборы имеют только шкалу пропускания. Поэтому показания таких приборов при выполнении измерения необходимо пересчитывать на поглощение по формуле

$$D = \lg(1/T)100 = 2 - \lg T. \quad (44)$$

Из уравнения (44) следует, что оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации окрашенного анализируемого вещества и толщине слоя раствора. На измерении интенсивности окраски растворов и основано определение концентрации веществ в окрашенных растворах.

В зависимости от способа измерения интенсивности окраски в сахарном производстве используют следующие методы: колориметрический, фотометрический и спектрофотометрический.

Колориметрический метод

Метод основан на сравнении окраски анализируемого и стандартного растворов вещества визуальным способом.

Одним из методов визуальной колориметрии является метод уравнивания (метод изменения толщины слоя). Сущность метода состоит в том, что если имеются два окрашенных раствора, содержащих одно и то же вещество, но в разных концентрациях, то поглощение будет соответственно равно при условии, что $D_1 = D_2$ и $\varepsilon c_1 l_1 = \varepsilon c_2 l_2$.

Поскольку в растворах содержится одно и то же вещество, то ε имеет одно и то же значение и поэтому

$$c_1 l_1 = c_2 l_2 \text{ или } l_1/l_2 = c_2/c_1. \quad (45)$$

Из уравнения видно, что произведение концентрации раствора на толщину его слоя для обоих растворов при одинаковой наблюдаемой окраске имеет одинаковое значение.

На этом уравнении основано определение цветности продуктов сахарного производства прибором КСМ (колориметр сахарный модернизированный). В приборе в качестве стандартного раствора (эталоны) служит окрашенное стекло. Применение такого эталона обусловлено тем, что красящие вещества, содержащиеся в продуктах сахарного производства, представляют собой сложную смесь, состоящую из соединений с разной интенсивностью окраски, в связи с чем очень трудно приготовить их раствор известной концентрации. Поэтому при измерении цветности на колориметре КСМ в качестве эталона используют

особые желто-бурого цвета «нормальные» стекла разной степени окрашенности: 1 — нормальные, 1/2 — нормальные и 1/4 — нормальные. За единицу цветности в этом случае принята окраска раствора, которая при толщине слоя раствора 100 мм равна окрашенности нормального стекла 1. Цветность C такого раствора считается равной одной условной единице (1 усл. ед.).

В соответствии с этим, если анализируемый раствор при высоте столба M имеет такую интенсивность окраски, как и 1 нормальное стекло (H), то, подставив в формулу (45) вместо c_1 и c_2 соответственно H и C_p , получим $M/100 = H/C_p$, откуда

$$C_p = 100 H/M, \quad (46)$$

где C_p — цветность анализируемого раствора с данной концентрацией сухих веществ, усл. ед.; H — нормальность стекла (1; 1/2; 1/4); M — высота столба анализируемого раствора, мм.

Для сравнения цветности растворов разных продуктов независимо от их концентрации ее следует пересчитать на постоянную концентрацию раствора. За такую концентрацию принимают условную концентрацию, равную 100 г сухих веществ в 100 см³ раствора. Пусть анализируемый раствор с концентрацией сухих веществ CB имеет цветность C_p . В 100 см³ этого раствора содержится $\frac{100 dCB}{100}$ г сухих веществ (где d — плотность, соответствующая данной концентрации сухих веществ по приложению 1). Исходя из этого цветность раствора в пересчете на условную концентрацию (100 г сухих веществ в 100 см³) или так называемая цветность C в расчете на 100 г сухих веществ определяется из пропорции

$$\begin{aligned} C_p & \text{ — } CBd \\ C & \text{ — } 100, \quad \text{откуда} \\ C & = C_p \cdot 100 / CBd. \end{aligned} \quad (47)$$

Подставив в выражение (47) значение C_p из формулы (46), получим уравнение

$$C = \frac{100 \cdot 100 H}{M C B d}, \quad (48)$$

позволяющее непосредственно, не вычисляя предварительно C_p , определить цветность раствора на 100 г сухих веществ.

Колориметр КСМ (рис. 45) состоит из съемной кюветы 1, внутри которой находится погружаемая в раствор трубка 2. Кювета и погружаемая в раствор трубка снизу закрыты прозрачным стеклом. Вверху погружаемая трубка связана с головкой окуляра 4. К головке прикреплена и подвижная трубка 3. Головка 4 вместе с прикрепленными к ней погружной и под-

Рис. 45. Колориметр КСМ:

1 — кювета; 2 — погружаемая трубка; 3 — подвижная трубка; 4 — головка окуляра; 5 — револьверная головка со стандартными стеклами; 6 — фрикционный механизм; 7 — направляющая трубка; 8 — экран отражателя; 9 — лампа дневного света

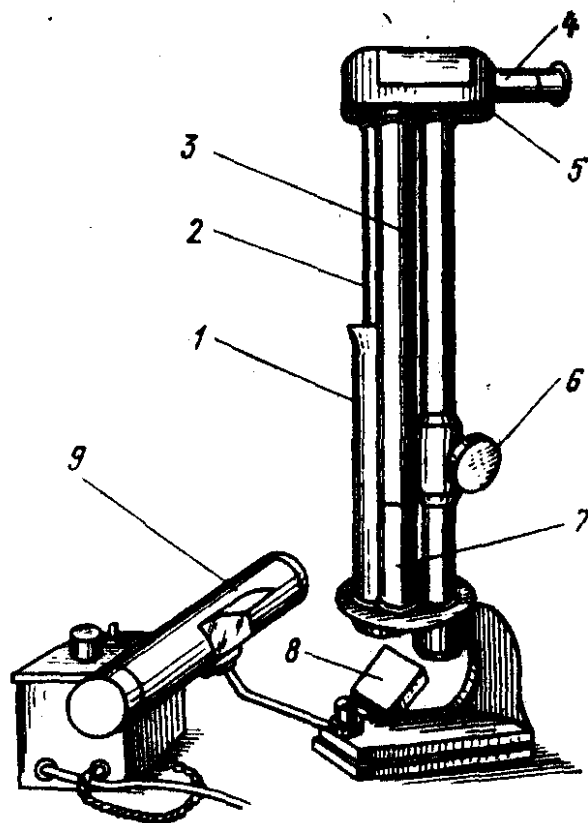
вижной трубками может при помощи фрикционного механизма 6 перемещаться в вертикальной плоскости. Благодаря такому перемещению можно изменять высоту столба исследуемого раствора в кювете 1.

Свет от ламп дневного света 9, отражаясь от экрана 8, проходит через кювету с погруженной трубкой, а затем в виде отдельного светового потока — через направляющую трубку 7, дно которой выполнено из прозрачного стекла. Поворотом револьверной головки 5 в световой поток, проходящий через направляющую трубку 7, вводят стекло соответствующей окраски (1Н; 1/2Н; 1/4Н). Через выходное отверстие окуляра головки наблюдают за изменением освещенности половинок поля зрения. Поместив в кювету исследуемый раствор, при помощи фрикционного механизма изменяют высоту столба исследуемого раствора до тех пор, пока окрасенность обеих половинок поля зрения не уравнивается. После этого производят отсчет по шкале. Таких отсчетов должно быть сделано не менее пяти.

На основании их рассчитывают среднее арифметическое, которое является результатом измерения. Подставляя полученный результат измерения в уравнение (48), находят цветность в условных единицах на 100 г сухих веществ.

При определении цветности продуктов при помощи колориметра КСМ очень важно, чтобы раствор не содержал муты, так как наличие последней может привести к значительному искажению результатов. Поэтому исследуемый раствор необходимо фильтровать через бумажный фильтр. Если фильтр не задерживает муть, то к раствору (100 см³) добавляют примерно 0,25 г кизельгура или перлита, перемешивают и снова фильтруют.

Следует иметь в виду, что визуальное определение цветности продуктов при помощи колориметра КСМ весьма субъективно, что связано с несовпадением тона окраски исследуемого



раствора с окраской стандартного стекла. Поэтому точность измерений цветности этим прибором небольшая (погрешность измерения составляет $\pm 10\%$).

Фотометрический метод

Фотометрическим методом измеряют степень поглощения веществом сравнительно широкого участка спектра, выделенного светофильтрами. В отличие от колориметрического этот метод является объективным, так как в нем измерение интенсивности световых потоков проводят с помощью фотоэлементов, в которых возбуждается фототок, регистрируемый гальванометром или каким-либо другим детектором, например индикаторной лампой. В фотометрии применяют фотоэлектроколориметры. Последние могут быть однолучевыми (одноплечими) или двухлучевыми (двуплечими).

Для измерения коэффициентов пропускания растворов в видимой области спектра предназначен колориметр фотоэлектрический КФО, относящийся к однолучевым приборам (рис. 46). Пределы измерения коэффициента пропускания прибора 100—5%, спектральный диапазон работы 400—700 нм (шесть светофильтров), приведенная погрешность измерений $\pm 1,5\%$ (абс.). Принцип работы прибора заключается в измерении отношений двух световых потоков, полного и прошедшего через измеряемый раствор, методом пропорциональных отклонений.

Оптическая схема прибора одноканальная. На фотоприемник поочередно направляются световые потоки: полный I_0 и прошедший через измеряемый раствор I .

Коэффициент пропускания T исследуемого раствора определяется в виде отношения соответствующих фототоков непосредственно по шкале прибора (в %):

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{\Phi}{\Phi_0} 100,$$

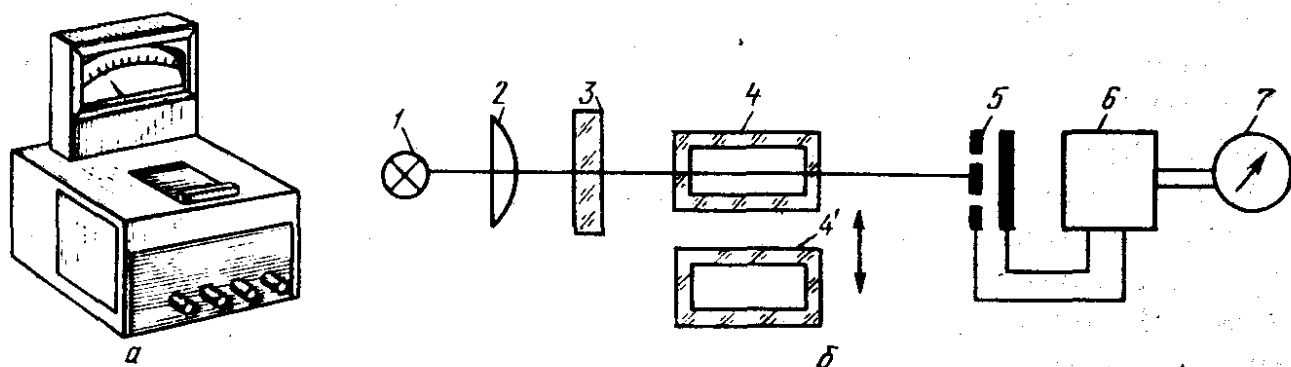


Рис. 46. Фотоэлектрический однолучевой прибор КФО с прямым способом измерения:

а — внешний вид; б — принципиальная схема (1 — источник света; 2 — линза; 3 — светофильтр; 4, 4' — кюветы с растворами сравнения и фотометрируемым; 5 — фотоэлемент; 6 — усилитель; 7 — показывающий прибор)

где Φ_0 — фототок, соответствующий полному световому потоку I_0 ; Φ — фототок, соответствующий световому потоку I , полученному после прохождения через исследуемый раствор.

Для измерения коэффициента пропускания устанавливают нуль при закрытой шторке (открытой крышке кюветного отделения) рукояткой установки нуля по шкале микроамперметра. Затем в кюветное отделение помещают кювету с раствором сравнения, закрывают крышку этого отделения и с помощью ручки «Установка 100» выставляют отсчет 100 по шкале измерительного прибора. На пути светового потока помещают кювету с исследуемым раствором и при закрытой крышке прибора по шкале определяют величину коэффициента пропускания, которая затем может быть легко пересчитана по уравнению (44) на величину оптической плотности.

В настоящее время для измерения коэффициента пропускания и оптической плотности растворов при определении цветности сахара и продуктов сахарного производства разработаны фотометры лабораторные малогабаритные ЛМФ-72М и КФО-3, принципиальная схема которых практически не отличается от схемы КФО.

В двухлучевых фотоэлектроколориметрах имеется два фотоэлемента, каждый из которых снабжен диафрагмой. Оба фотоэлемента включены в общую схему так, чтобы даваемые ими фототоки имели противоположные направления. При одинаковой освещенности обоих фотоэлементов токи от фотоэлементов цепи гальванометра взаимно компенсируются и стрелка гальванометра устанавливается на нуле, что свидетельствует об одинаковой интенсивности света, прошедшего через оба раствора.

Для измерения оптической плотности (коэффициента пропускания) в лаборатории широко применяется фотоэлектроколориметр ФЭК-56 (рис. 47), в котором приемниками световой энергии служат два фотоэлемента, а в качестве нуль-прибора используется индикаторная лампа.

При работе на фотоэлектроколориметрах используют три кюветы: в две из них наливают раствор сравнения, в третью — анализируемый раствор. Сначала на пути световых потоков ставят кюветы с растворами сравнения, уравнивают интенсивность световых потоков (по нулю измерительного прибора), затем в правый поток вводят кювету с анализируемым раствором. Вследствие поглощения части светового потока исследуемым раствором на фотоэлемент будет падать световой поток меньшей интенсивности, чем на фотоэлемент, на который падает световой поток, проходящий через раствор сравнения. Уравнивание световых потоков достигается путем компенсационной диафрагмы, связанной со шкалой прибора, по которой

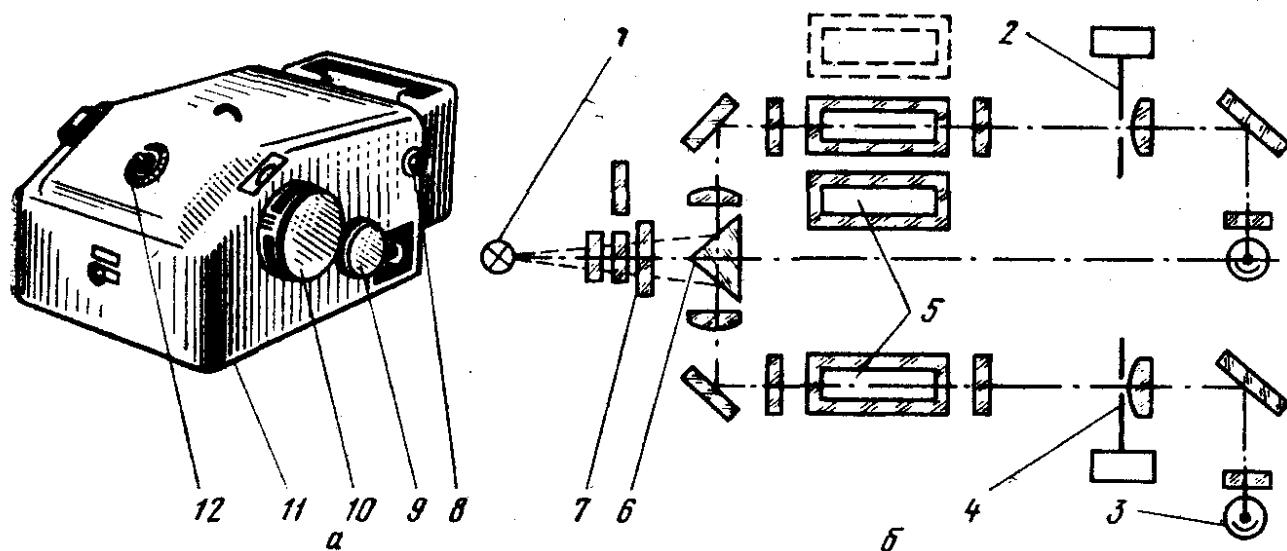


Рис. 47. Фотоэлектроколориметр ФЭК-56:

а — внешний вид; б — принципиальная схема (1 — источник света; 2 — измерительная диафрагма; 3 — фотоэлемент; 4 — компенсационная диафрагма; 5 — кюветы; 6 — призма; 7 — светофильтр; 8 — рукоятка шторки для перекрывания световых потоков; 9 — рукоятка перемещения кювет; 10 — рукоятка отсчетного барабана; 11 — шкала измерительной диафрагмы; 12 — индикаторная лампа)

и производят отсчет величины поглощения (оптической плотности или коэффициента пропускания).

На пути светового потока в фотоэлектроколориметрах ставят светофильтры, которые пропускают часть спектра. Светофильтры имеют определенную полосу пропускания и применяются для выделения области спектра, максимально поглощаемой веществом. Этим достигается большая точность определений. Светофильтр подбирают экспериментально на основании измерения величины поглощения света исследуемого раствора при разных светофильтрах или по данным табл. 3.

Например, при фотометрировании растворов с желтой окраской используют синий светофильтр, поскольку растворы желтого цвета поглощают синюю часть спектра.

Точность фотометрических определений зависит от правиль-

Таблица 3

Окраска раствора	Окраска светофильтра	Длина волны, нм
Фиолетовая	Желто-зеленая	400—450
Синяя	Желтая	450—480
Зелено-синяя	Оранжевая	480—490
Сине-зеленая	Красная	490—500
Зеленая	Пурпурная	500—560
Желто-зеленая	Фиолетовая	560—575
Желтая	Синяя	575—590
Оранжевая	Зелено-синяя	590—625
Красная	Сине-зеленая	625—750

но выбранных светофильтров и кюветы. Это сочетание должно быть таким, чтобы ошибка была минимальной. Если анализируется интенсивно окрашенный раствор, то следует пользоваться кюветой с малой рабочей длиной (10 мм), при работе со слабоокрашенными растворами необходимо применять кюветы с большой рабочей длиной (30—50 мм).

Наибольшая точность фотометрических измерений достигается при значениях $D=0,435$ (соответственно $T=36,8\%$). Поэтому при фотометрических измерениях необходимо стремиться к тому, чтобы величина оптической плотности исследуемого раствора была близка к значению 0,4 или во всяком случае лежать в интервале 0,12—1,0, что позволяет определять концентрацию вещества в растворе с воспроизводимостью не ниже 5% (отн.).

В лабораторной практике применяются также фотоэлектроколориметры марок ФЭК-М, ФЭК-56М, ФЭК-Н-57, ФЭК-60 и др. Все они имеют одинаковые принципиальные схемы. Разные же марки фотоэлектроколориметров отличаются типом фотоэлементов, способом измерения фототока, числом светофильтров. Так, фотоэлектроколориметр ФЭК-Н-57 имеет одиннадцать светофильтров, ФЭК-М — пять, ФЭК-56М и ФЭК-60 — девять. Фотоэлектроколориметры ФЭК-56, ФЭК-М, ФЭК-60 работают в видимой области спектра (400—600 нм), ФЭК-56М и ФЭК-Н-57 — в видимой и ультрафиолетовой областях (325—650 нм).

На ФЭК-Н-57 и ФЭК-60 можно проводить как фотометрические, так и нефелометрические определения. Одной из последних моделей фотоэлектроколориметров является ФЭК-60. Особенность ФЭК-60 состоит в том, что это однофотоэлементный прибор: оба потока излучений (измеряемый и относительный) падают на один и тот же фотоэлемент. Это исключает ошибки, возникающие в результате некоторых различий в спектральной чувствительности фотоэлементов. Кроме того, большая чувствительность прибора позволяет определять оптические плотности растворов со значительно большей концентрацией (при $D>3$). На ФЭК-60 можно проводить измерения в интервале длин волн 360—980 нм, т. е. в ближней УФ- и ИК-области.

В настоящее время разработаны фотоэлектроколориметр с цифровым отсчетом поглощения КМФЦ-2 (300—650 нм), специализированные фотоэлектроколориметры для определения цветности растворов сахара А1-ЕЦ2-С и КФО-3.

При определении цветности сахара и продуктов сахарного производства с помощью фотоэлектроколориметров ее выражают в единицах оптической плотности. В этом случае за единицу цветности условно принимают цветность такого раствора, который при концентрации 1 г/см³ (соответственно 100 г/100 см³)

в кювете длиной 1 см имеет величину оптической плотности, равную 1, т. е.

$$C_0 = D/cl,$$

где c — концентрация вещества, %; l — длина кюветы, см.

Поскольку в этом случае получились бы малые значения, было предложено это значение C_0 увеличить в 1000 раз, соответственно $C = 1000 D/cl$. Выражая концентрацию c раствора через содержание в нем сухих веществ CB , получаем $c = CBd/100$ или

$$C = 1000 \cdot 100D/CBdl, \quad (49)$$

которая выражается в единицах оптической плотности на 100 г сухих веществ.

Для перевода величины цветности в единицах оптической плотности в условные единицы ее необходимо разделить на переводной коэффициент. Согласно П. М. Силину, переводной коэффициент для растворов сахара-песка равен 115. Для растворов с цветностью выше 5 усл. ед., как установлено экспериментально И. Ф. Бугаенко и Е. П. Ишиной, переводной коэффициент равен 25.

Цветность сока II сатурации и сульфитированного определяют, используя для анализа непосредственно эти продукты. Сироп, клеровку, желтый сахар, утфель и оттеки разбавляют дистиллированной водой до содержания сухих веществ 15% по рефрактометру. Мелассу разбавляют до содержания сухих веществ 1%. Сок II сатурации или приготовленный раствор одного из указанных выше продуктов фильтруют под разрежением по методу ВНИИСПа через два слоя батиста и фильтрационную (целлюлозную) пробку, отбрасывая первые порции. рН фильтрата доводят до $7 \pm 0,2$ при помощи 0,1 н. раствора NaOH или HCl. Длину кюветы выбирают с таким расчетом, чтобы показания прибора находились в пределах 0,12—0,9 оптической плотности или 10—90% коэффициента светопропускания.

Для определения цветности сахара-песка и сахара-рафинада навеску 100 г растворяют в 110 см³ дистиллированной воды температурой 90°C, получая раствор концентрацией примерно 50%, которую устанавливают по рефрактометру. Раствор фильтруют через двойной батистовый фильтр, поверх которого укладывают двойной бумажный фильтр. При фильтровании раствора первую порцию его отбрасывают.

Поскольку величина оптической плотности слабоокрашенных растворов зависит от наличия взвешенных веществ, которые не всегда удается удалить даже при самом тщательном фильтровании, измерения ее проводят при $\lambda = 420$ и 720 нм,

получая соответственно D_{420} и D_{720} . На основании этих значений находят скорректированное значение оптической плотности, которое подставляют в уравнение (49) для расчета цветности. Метод такого определения основан на том, что поглощение света красящими веществами при $\lambda=720$ нм незначительно по сравнению с поглощением его частицами мути. Для исключения влияния поглощения света частицами мути было предложено находить скорректированное значение оптической плотности (D^c) по уравнению

$$D_{420}^c = D_{420} - mD_{720},$$

где m — поправочный коэффициент.

Если $D_{720}=0$, раствор прозрачен и не содержит взвешенных частиц и для расчета цветности в уравнение (49) можно подставлять значения D_{420} . Если же $D_{720} \neq 0$, то в уравнение (49) необходимо подставить скорректированное значение оптической плотности D_{420}^c , т. е. необходимо учесть поправку на взвешенные вещества (муть), содержащиеся в растворе. Значение D_{420}^c находят по эмпирическому уравнению

$$D_{420}^c = D_{420} - 1,81 D_{720}, \quad (50)$$

где 1,81 — коэффициент, выражающий зависимость между оптической плотностью раствора сахара-песка при λ_{420} и λ_{720} .

Фотоколориметрический анализ обладает высокой чувствительностью (до $1 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³), воспроизводимостью, избирательностью, простотой выполнения, дешевизной аппаратуры, благодаря чему он находит все более широкое применение для контроля в сахарном производстве не только цветности продуктов, но и концентрации разных соединений.

Спектрофотометрический метод

Спектрофотометрический метод в отличие от фотометрического основан на измерении поглощения в узких участках спектра (монохроматического излучения) с помощью спектрофотометров. В фотоэлектроколориметрах, как отмечалось, монохроматизация излучения осуществляется светофильтрами, обладающими избирательным пропусканием излучения в интервале длин волн 30—40 нм.

Спектрофотометры позволяют провести более узкую монохроматизацию излучения с помощью монохроматоров, в которых диспергирующая призма разлагает сплошное излучение в спектр с интервалом длин волн 1—2 нм. За счет более узкой монохроматизации излучения достигается более высокая точность измерений.

Применяемые спектрофотометры бывают двух типов: нерегистрирующие и регистрирующие. В нерегистрирующих спектрофотометрах (СФ-4, СФ-4А, СФ-16, СФ-26) наблюдения ведут по шкале прибора визуально. В спектрофотометрах СФ-8, СФ-9 и СФ-18 регистрация спектра осуществляется автоматически.

Спектрофотометры СФ-4, СФ-4А, СФ-16 имеют кварцевую оптику, что позволяет производить измерения не только в видимой и ближней ИК-областях, но и в УФ-области спектра. В качестве источников излучений в них используются лампы: водородная (200—350 нм) и вольфрамовая (видимая и ИК-области). Для работы в широком интервале спектра в приборах применяются в качестве детекторов два фотоэлемента: сурьмяно-цезиевый (185—650 нм) и кислородно-цезиевый (600—1100 нм).

При работе с нерегистрирующим спектрофотометром (рис. 48) сначала рукояткой барабана шкалы длин волн 19', связанной с призмой 12, устанавливают необходимую длину волны. Затем включают прибор и после его прогрева при закрытой шторке-переключателе 24 и, следовательно, при неосвещенном фотоэлементе устанавливают электрический нуль прибора, компенсируя «темновой ток» усилителя 5 потенциометром темнового тока, и выводят на нуль стрелку нуль-индикатора 4. Далее на пути монохроматического луча устанавливают кювету 7 с раствором сравнения и открывают шторку-переключатель 24 фотоэлемента 6. Возникающий в фотоэлементе фототок усили-

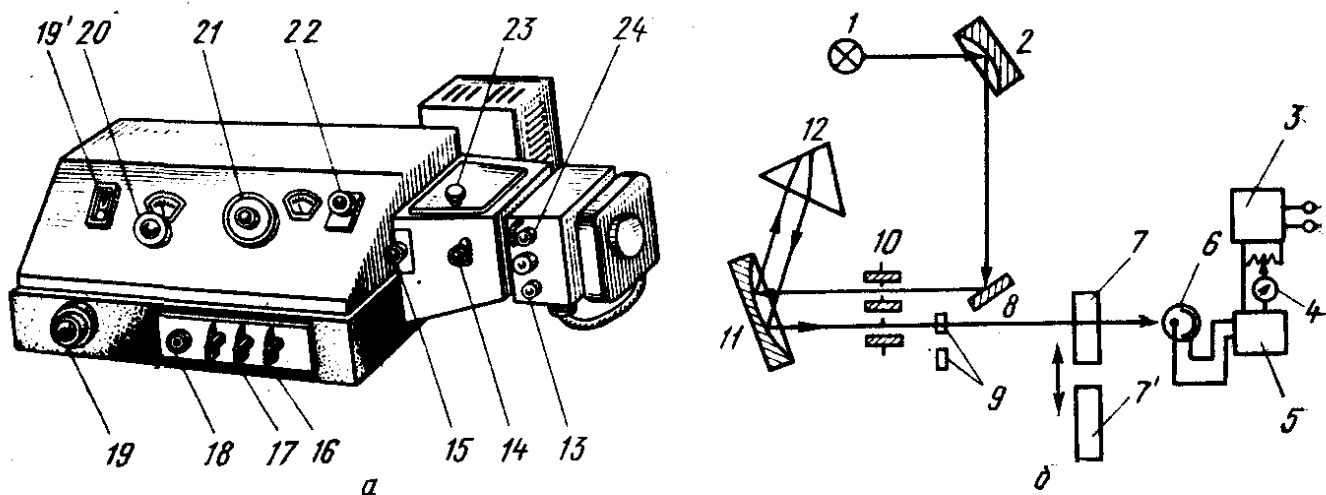


Рис. 48. Нерегистрирующий спектрофотометр:

а — общий вид; б — принципиальная схема (1 — источник тока; 2, 11 — сферические зеркала; 3 — блок питания и источник компенсирующего напряжения; 4 — нуль-индикатор; 5 — усилитель; 6 — фотоэлемент; 7, 7' — кюветы с растворами сравнения и фотометрируемым; 8 — плоское зеркало; 9 — светофильтры; 10 — входная и выходная щели; 12 — призма; 13 — рукоятка замены фотоэлементов; 14 — рукоятка каретки с кюветодержателем; 15 — рукоятка держателя светофильтров; 16 — потенциометр чувствительности; 17 — рукоятка потенциометра «темнового тока»; 18 — переключатель; 19 — рукоятка барабана шкалы длин волн 19'; 20 — рукоятка отсчетного потенциометра; 21 — миллиамперметр; 22 — рукоятка регулирования ширины щели; 23 — кюветное отделение; 24 — шторка-переключатель)

вается и передается на нуль-индикатор 4, стрелка которого отклоняется от нуля. Изменением ширины щели рукояткой 22 устанавливают оптический нуль прибора, приводя стрелку нуль-индикатора к нулю. Затем на пути монохроматического луча устанавливают кювету 7' с фотометрируемым раствором. В результате поглощения интенсивность светового потока, падающего на фотоэлемент 6, уменьшится и стрелка нуль-индикатора 4 отклонится от нуля. Вращая рукоятку отсчетного потенциометра 20, возвращают стрелку в нулевое положение и по шкале отсчетного потенциометра снимают значение поглощения.

При работе на спектрофотометрах применяют кварцевые кюветы, пропускающие УФ-излучение.

В контроле сахарного производства спектрофотометрия в ультрафиолетовой и видимой областях спектра получает широкое распространение для изучения структуры соединений, идентификации веществ и их количественного определения.

Известно, что характер спектров поглощения обусловлен структурой соединения. Идентификацию вещества производят на основании сопоставления спектра поглощения вещества со спектром поглощения известного соединения.

Количественное определение содержания веществ по данным поглощения, полученным на спектрофотометре, производят с помощью калибровочной кривой или рассчитывают по закону Бугера—Ламберта—Бера. Следует иметь в виду, что величина оптической плотности может быть надежно измерена спектрофотометрами при $D > 0,01$.

§ 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРАСЯЩИХ ВЕЩЕСТВ

Выражение цветности продуктов сахарного производства в условных единицах или единицах оптической плотности не совсем удобно, так как затрудняет количественную оценку способов удаления красящих веществ, а также изменений их количества в верстате завода.

Поэтому определение количественного состава красящих веществ продуктов имеет важное значение для разработки мероприятий, направленных на улучшение качества готовой продукции.

Определение суммарного количества красящих веществ

Для определения суммарного количества красящих веществ в продуктах готовят растворы известной концентрации (с содержанием сухих веществ от 1 до 50% в зависимости от цветности продукта) с таким расчетом, чтобы величина оптической плотности, измеренная на ФЭК-56 при $\lambda = 560$ нм, равнялась

0,2—0,5. К приготовленным растворам добавляют перлит (0,25 г на 100 см³), фильтруют их через бумажный фильтр и измеряют оптическую плотность на ФЭК-56 при длине волны 420 или 560 нм.

Концентрация красящих веществ в приготовленном растворе (в г/см³)

$$c = D/kl,$$

где k — постоянная; l — толщина слоя раствора, см.

Значения k для красящих веществ разных продуктов установлены экспериментально Ф. М. Гарсия и И. Ф. Бугаенко:

Длина волны, нм	420	560
k для продуктов свеклосахарного и рафинадного производств	1150	250
k для продуктов тростниково-сахарного производства и переработки сахара-сырца	920	220

На основании рассчитанной концентрации красящих веществ в приготовленном растворе находят процентное содержание их в исследуемом продукте.

Определение содержания отдельных групп красящих веществ

Красящие вещества сахарного производства представляют собой сложную смесь. По принятой в сахарном производстве классификации они делятся на три группы: продукты карамелизации, продукты щелочного разложения редуцирующих веществ и меланоидины. Количественное определение отдельных групп красящих веществ в верстате завода позволяет выявить места накопления отдельных групп.

В МТИППе разработан метод определения отдельных групп красящих веществ [А. с. 256667 (СССР). — Б. И., 1975, № 37]. Разделение красящих веществ в данном методе производится при помощи анионообменной смолы путем сорбции их (до неполного насыщения анионита) из продуктов сахарного производства и последующего элюирования их вначале водой, затем 2%-ным раствором NaCl и, наконец, 2%-ным раствором HCl. Таким образом, при элюировании используются реагенты, обладающие разной десорбционной способностью по отношению к красящим веществам, поглощенным анионитом. Определив объем элюатов и их оптическую плотность (предварительно доведя рН растворов до 7), по калибровочной кривой находят количество отдельных групп красящих веществ.

Разделение красящих веществ проводят на колонке диаметром 20 мм и высотой 100 мм с анионообменной смолой АВ16ГС в Cl-форме. Для опытов готовят раствор (20 г сиропа или 5 г

Рис. 49. Зависимость оптической плотности от концентрации красящих веществ:

1 — меланоидины; 2 — продукты щелочного разложения редуцирующих веществ; 3 — продукты карамелизации

мелассы), переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем до метки. 20 см³ приготовленного таким образом раствора разбавляют 250 см³ дистиллированной воды, доводят 0,1 н. раствором HCl рН разбавленного раствора до $7 \pm 0,2$ и фильтруют.

Фильтрат пропускают через колонку со скоростью 6—8 см³/мин. После прохождения раствора через колонку проводят элюирование красящих веществ последовательно водой, 2%-ным раствором NaCl и 0,5 н. раствором HCl. Продолжительность элюирования каждым раствором 10—15 мин. Элюаты собирают отдельно, доводят величину рН до 7, измеряют их объем и величину оптической плотности в кювете длиной 30 мм при $\lambda = 560$ нм.

По калибровочной кривой (рис. 49) находят количество отдельных групп красящих веществ, исходя из того, что водой элюируются продукты карамелизации, NaCl — продукты щелочного разложения редуцирующих веществ и HCl — меланоидины.

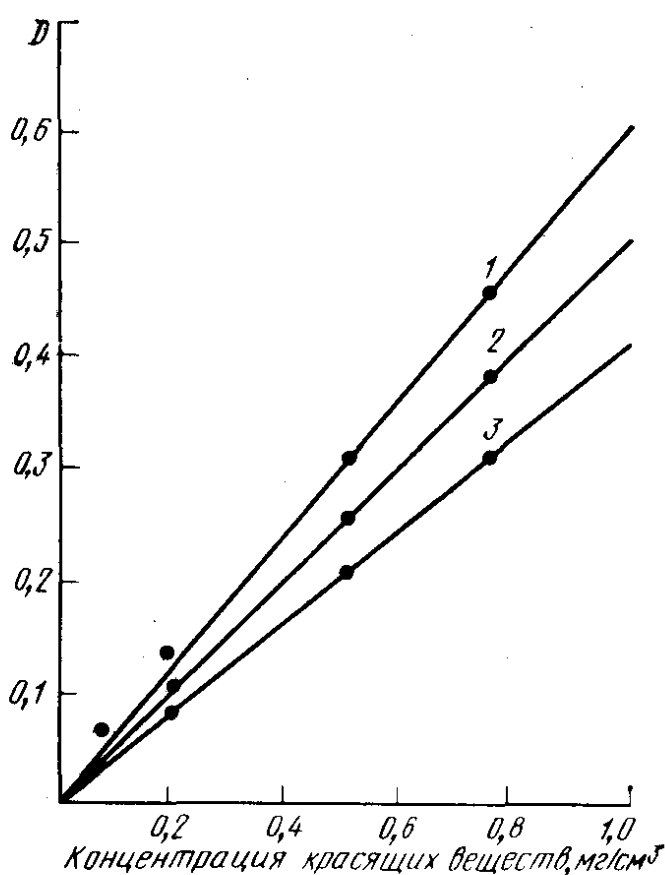
По калибровочной кривой (рис. 49) находят количество отдельных групп красящих веществ, исходя из того, что водой элюируются продукты карамелизации, NaCl — продукты щелочного разложения редуцирующих веществ и HCl — меланоидины.

§ 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МУТНОСТИ РАСТВОРОВ

Одним из показателей качества сахара-песка и сахара-рафинада является прозрачность их растворов, т. е. отсутствие мути. Наличие последней, в частности, вызывает образование осадков в напитках при применении такого сахара.

Включение взвешенных частиц в кристаллы сахара наблюдается при кристаллизации их из мутного, плохо профильтрованного сиропа. В этом случае кристаллы не имеют блеска, их поверхность матовая, сахар имеет непривлекательный внешний вид. Поэтому определение мутности растворов имеет большое значение для контроля процесса фильтрования, оценки качества сиропов и готовой продукции.

Определение мутности растворов (содержание взвешенных



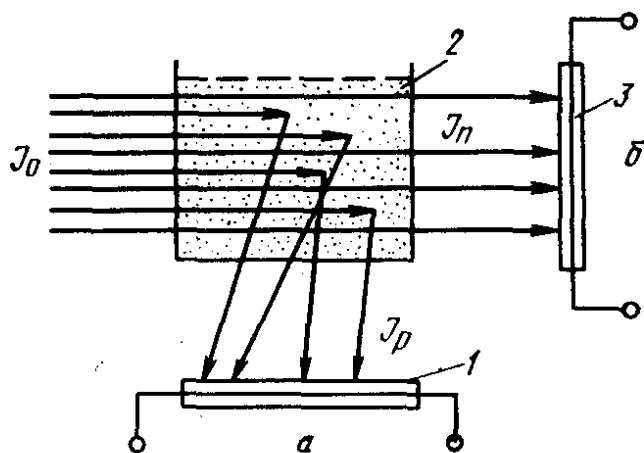


Рис. 50. Схемы нефелометрического и турбидиметрического измерений:

а — нефелометрические измерения; б — турбидиметрические измерения (1 и 3 — фотоэлементы; 2 — кювета)

суспензией частиц (рис. 50). Измерив интенсивность рассеянного света J_p , которая связана пропорциональной зависимостью с содержанием частиц в суспензии, из уравнения

$$J_p = kc,$$

где k — постоянная; c — концентрация, г/см³,

можно определить количество взвешенных частиц (мути).

По результатам определения серии стандартных растворов строят калибровочный график, затем проводят анализ исследуемого раствора и по графику находят количество взвешенных частиц.

Для проведения нефелометрических измерений применяют нефелометры, аналогичные по принципу действия колориметрам, с той лишь разницей, что при нефелометрии измеряют интенсивность не проходящего, а рассеянного суспензией света, располагая фотоэлемент 1 сбоку кюветы (рис. 50, а).

В настоящее время выпускают фотоэлектроннефелометры ФЭН-Н-57, ФЭН, с помощью которых можно измерить мутность растворов.

Турбидиметрический метод отличается от нефелометрического тем, что в нем, как и в фотометрии, измеряется поглощение проходящего светового потока J (см. рис. 50, б), которое связано пропорциональной зависимостью с концентрацией взвешенных частиц в суспензии.

Турбидиметрические определения проводят аналогично, как и в фотометрии, используя фотоколориметры. В связи с этим турбидиметрический метод более приемлем для определения мутности растворов сахарного производства, так как использование фотоколориметров позволяет определять цветность и мутность растворов.

частиц) можно проводить массовым, нефелометрическим и турбидиметрическим методами.

Массовый метод основан на взвешивании осадка, отделенного обычным фильтрованием или ультрафильтрацией. Недостатком метода является его большая продолжительность, что затрудняет его применение для оперативного контроля производства.

Нефелометрический метод основан на измерении интенсивности света, рассеянного

Поскольку техника выполнения турбидиметрического анализа аналогична таковой при фотоколориметрическом анализе, иногда этот метод упрощенно называют фотоколориметрическим.

Пробу сока или сиропа делят на две части. Одну часть фильтруют через бумажный фильтр с белой лентой. На фотоколориметре измеряют оптическую плотность нефiltroванного раствора, используя в качестве раствора сравнения профильтрованный раствор. Использование в качестве раствора сравнения фильтрованного раствора позволяет исключить влияние красящих веществ на поглощение света.

Измерение проводят при $\lambda = 560$ нм в кювете, позволяющей получить значение оптической плотности 0,3—0,9. Зная величину оптической плотности, по градуировочному графику находят содержание мути в соке или сиропе.

Градуировочный график строят, используя растворы сахарозы 15%-ной концентрации, к которым добавляют 0,05—0,3% порошкообразного CaCO_3 . В этом интервале концентраций CaCO_3 зависимость оптической плотности от концентрации имеет линейный характер. При этом характер градуировочного графика практически не зависит от качества сока. Этот метод применяется для определения мутности соков в сахарной промышленности ЧССР. Считается, что содержание мути в фильтрованном соке II сатурации должно быть не выше 0,01%.

Мутность растворов продуктов сахарного производства подобно цветности выражают в единицах оптической плотности.

Для темноокрашенных растворов, т. е. для соков и сиропов, величина $M_{\text{тр}}$ рассчитывается на основании измерения оптической плотности нефiltroванного D''_{560} и фильтрованного D'_{560} растворов по формуле

$$M_{\text{тр}} = 100\,000 (D''_{560} - D'_{560}) / CBdl. \quad (51)$$

При определении мутности растворов сахара-песка и сахара-рафинада измерение оптической плотности нефiltroванного и фильтрованного растворов проводят при $\lambda = 420$ нм. Мутность растворов сахаров

$$M_{\text{с}} = 100\,000 (D''_{420} - D'_{420}) / CBdl, \quad (52)$$

где D''_{420} — оптическая плотность нефiltroванного раствора; D'_{420} — оптическая плотность фильтрованного раствора.

Нефелометрический и турбидиметрический методы имеют сравнительно невысокую точность (2—5%), но просты по выполнению, экспрессны, что очень важно для оперативного контроля мутности соков в сахарном производстве. Точность этих методов вполне достаточна для получения прозрачных соков и сиропов, из которых можно получать сахар высокого качества.

АНАЛИЗ СЫРЬЯ, ПРОДУКТОВ И ОТХОДОВ САХАРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Контроль работы сахарного завода и его отделений базируется на анализе сырья, продуктов и отходов. В контроле сахарного производства для анализа сырья, продуктов и отходов применяются методы, рассмотренные в части I. Однако эти продукты обладают специфическими особенностями, от которых зависит точность анализа. Результаты анализа в большой степени зависят от состава анализируемой пробы. В этой связи особое внимание должно обращаться на правильный отбор пробы, которая должна соответствовать среднему составу продукта. Методика отбора проб продуктов определяется соответствующими инструкциями.

Глава 1

АНАЛИЗ СЫРЬЯ, ПРОДУКТОВ И ОТХОДОВ СВЕКЛОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ОТДЕЛЕНИЯ

Анализ сахарной свеклы как сырья и продуктов, получаемых из нее в свеклоперерабатывающем отделении, важен для контроля за извлечением из нее максимального количества сахара.

§ 1. АНАЛИЗ САХАРНОЙ СВЕКЛЫ КАК СЫРЬЯ

Контролю сырья в сахарном производстве придается огромное значение, так как от него зависят выход сахара и его качество. Сахарную свеклу как сырье анализируют во время ее роста (для исследования динамики накопления сахара и определения степени спелости), при приемке от свеклосдатчиков, при закладке на хранение и перед поступлением в переработку.

Данные о динамике развития свекловичных растений и накопления сахара в корнеплодах важны как для составления прогнозов на урожайность и сахаристость свекловичного сырья,

так и для определения степени зрелости и выбора на основании этого оптимальных сроков уборки урожая.

От степени спелости во многом зависят направленность физиолого-биохимических процессов при хранении корнеплодов, технологический режим их переработки. Спелость устанавливают по отношению массы ботвы к массе корнеплода, содержанию сухих веществ и сахаристости, чистоте очищенного свекловичного сока. Отбор проб с пробных участков проводится по методике согласно Инструкции по приемке, хранению и учету сахарной свеклы.

При приемке свеклы на заводе или свеклоприемных пунктах отбор проб и определение качества принимаемой свеклы проводят в соответствии с ГОСТ 17421—82 «Свекла сахарная для промышленной переработки. Требования при заготовках». Пробу отбирают механизированным или ручным способом. Масса объединенной средней пробы должна быть не менее 12 кг. В объединенной пробе определяют общую загрязненность и сахаристость, содержание цветущих, подвяленных, мумифицированных, подмороженных, загнивших корнеплодов, а также зеленой массы. Определение этих показателей проводит сырьевая лаборатория сахарного завода (свеклоприемного пункта).

Механизированный отбор свеклы и определение общей загрязненности ее проводят на механизированной линии Рюпро. Загрязненность свекловичного сырья на этой линии определяют путем взвешивания отобранной пробы загрязненной свеклы на весах «брутто», отмывки корнеплодов, дочистки и повторного взвешивания на весах «нетто» с одновременным подсчетом процента загрязненности. После весов «нетто» пробу свеклы передают для определения содержания сахара в ней.

Сахаристость свеклы определяют на полуавтоматической линии УЛС-1, состоящей из устройства для получения свекловичной мезги, узлов дозирования реагентов, размельчения свекловичной мезги и фильтрования дигерата, автоматической системы контроля и измерения сахара в растворах поляриметрическим методом. Погрешность определения сахаристости свеклы на линии УЛС-1 не должна превышать $\pm 0,2\%$.

Очень важен контроль за состоянием свеклы при ее хранении. Для определения состояния свеклы в кагатах проводят химико-фитопатологическое обследование кагатов. Для определения потерь сахара при хранении в кагаты укладывают контрольные сетки с пробами корнеплодов массой по 6—10 кг каждая из расчета одна сетка на 300—500 т хранимой свеклы. На основании данных анализа проб, выполняемого в сырьевой лаборатории, рассчитывают сахаристость свеклы, направляемой в переработку.

Качество свеклы, поступающей в переработку, определяется

в заводской лаборатории на основании анализа пробы стружки, отбираемой шесть раз в смену. В пробах стружки шесть раз в смену определяют содержание сахара и два раза — качество стружки. Отбор средней пробы стружки проводят в соответствии с инструкцией для химиков заводской лаборатории.

Определение сахаристости

Одним из важнейших показателей сахарной свеклы является ее сахаристость (массовая доля сахарозы в свекле или свекловичной стружке, выраженная в процентах). Определение количества сахарозы в свекле имеет свои специфические особенности и трудности, обусловленные составом и физико-химическими свойствами сырья. В основе всех методов определения содержания сахарозы в свекле лежит поляриметрический метод. Отдельные же методы различаются между собой по способам подготовки анализируемой пробы и выделения сахарозы.

При определении содержания сахара в свекле сахар, содержащийся в соке клеток, необходимо извлечь из них. Для этого необходимо разрушить протоплазму клетки механическим способом или путем нагревания. Поэтому для извлечения сахара из свеклы ее вначале измельчают, а затем уже из измельченной массы извлекают сахар. Измельчение свеклы проводят при помощи пил или фрез соответствующей формы, а измельчение стружки — при помощи мясорубки. При этом получается кашка, в которой клетки разрушены не полностью. Поэтому извлечение сахара из кашки проводят при нагревании, которое необходимо для денатурации протоплазмы неразрушенных клеток.

Для более тонкого измельчения свекловичной стружки и кашки применяют специальные измельчители. В них достигается практически полное разрушение клеток сахарной свеклы. Для выделения сахара из такой массы нагревание не требуется.

Выделение сахара из измельченной массы проводят методом экстракции или дигерирования.

Метод экстракции заключается в том, что измельченную пробу последовательно обрабатывают порциями растворителя (вода, разбавленный спирт). Полученный экстракт объединяют и в нем определяют содержание сахара.

Метод дигерирования состоит в обессахаривании пробы одной порцией растворителя (спирт, вода). В зависимости от температуры, при которой проводится дигерирование, различают методы холодного и горячего дигерирования. Когда дигерирование проводится водой, то говорят о методе водного дигерирования.

Если определение сахара в дигерате (жидкости, полученной при обессахаривании свекловичной кашки водой или спиртом)

проводят поляриметрическим методом, то такой метод определения массовой доли сахарозы в свекле называют дигестией. Количество сахара, определенное в сахарной свекле этим методом, называют содержанием сахара по дигестии, или сахаристостью.

Спиртовая экстракция. Этот наиболее точный метод определения содержания сахарозы в свекле основан на экстрагировании сахарозы из свекловичной каши кипящим 90%-ным этиловым спиртом, которое проводится в аппарате Сокслета. Для анализа в нейзильберовой чашке отвешивают 26 г свекловичной каши, добавляют 3 см³ свинцового уксуса, примерно 10 см³ 90%-ного этилового спирта и смесь переводят в экстрактор. Затем в экстрактор постепенно наливают спирт так, чтобы общее его количество вместе со спиртом, израсходованным на размешивание и перемешивание каши в экстракторе, составило 100 см³.

Процесс экстрагирования продолжается около 2,5 ч. После окончания экстракции, конец которой определяют пробой на α -нафтол, доводят объем охлажденного экстракта в колбе 90%-ным спиртом до метки, фильтруют и в фильтрате поляриметрическим методом находят содержание сахарозы. При применении кюветы длиной 200 мм величина показания сахариметра соответствует процентному содержанию сахара в свекле.

При проведении экстрагирования горячим 90%-ным этиловым спиртом в раствор переходит главным образом сахароза (оптически активные соединения, такие, как белки, сапонины, пектины, в этом случае в раствор не переходят). Недостатком метода является его продолжительность (около 3 ч), поэтому его можно применять в качестве контрольного.

Методы дигерирования. В этих методах экстрагирование сахара из навески измельченной свеклы проводится одной порцией растворителя. В качестве растворителя обычно используют разбавленный раствор свинцового уксуса, который осаждает белки, сапонины и ряд других несахаров, переходящих в раствор при извлечении сахара из клеток.

Поскольку в этом случае часть объема жидкости занимает мякоть свеклы, то при определении сахара в дигерате поляриметрическим методом необходимо вводить поправку на этот объем. При определении поправки на объем нерастворимой мякоти исходят из величины сокового коэффициента, который принимается равным 0,91. Поскольку навеска измельченной пробы для дигерирования равна 26 г, то количество сока в таком ее количестве будет равно 23,66 г ($26 \cdot 0,91$). Принимая содержание сахара в свекле равным 17%, находим содержание сахара в соке: $17/0,91 = 18,68\%$. При чистоте сока 89% количество сухих веществ в нем составит 21% ($18,68 : 0,89$). Этому количеству сухих веществ соответствует плотность 1,085 г/см³

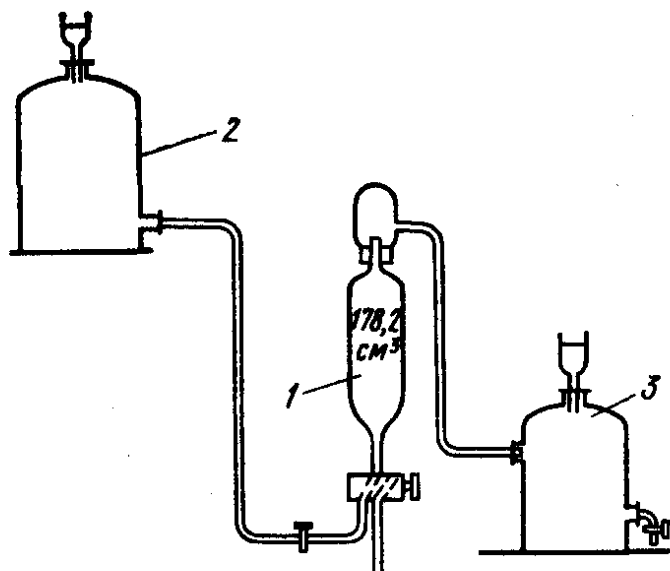


Рис. 51. Автоматическая пипетка, применяемая при дигерировании:

1 — пипетка; 2 — раствор свинцового уксуса; 3 — сосуд для сбора переливаемого раствора

(приложение 3). Отсюда объем, занимаемый 23,66 г сока, будет равен $21,8 \text{ см}^3$ ($23,66 : 1,085$). Исходя из этого, к навеске 26 г нужно добавить не 200, а $178,2 \text{ см}^3$ ($200 - 21,8$) растворителя. Для дозирования такого ко-

личества растворителя применяют автоматическую пипетку (рис. 51).

При проведении дигерирования в колбе вместимостью 200 см^3 вводится поправка, равная $1,5 \text{ см}^3$, из них $0,8 \text{ см}^3$ ($26 \cdot 0,05 / 1,6$, где 1,6 — плотность мякоти) — объем, занимаемый мякотью, и $0,7 \text{ см}^3$ — объем, занимаемый осадком, образующимся в процессе взаимодействия свинцового уксуса с рядом нес сахаров. Следовательно, в этом случае дигерирование необходимо проводить в колбе вместимостью $201,5 \text{ см}^3$ ($200 + 1,5$).

В методе холодного водного дигерирования 52 г стружки отвешивают на листике кальки на технических весах и переносят в предварительно вымытый и высушенный сосуд 2 размельчителя ткани свеклы РТС-2М (рис. 52). Сосуд оборудован кожухом для охлаждения содержимого в процессе измельчения стружки или каши. Листок кальки при этом разрывают на мелкие кусочки и также помещают в сосуд размельчителя. Затем в сосуд из автоматической пипетки отмеривают дважды по $178,2 \text{ см}^3$ разбавленного раствора свинцового уксуса (25 см^3 свинцового уксуса или 3,5 г сухого осветлителя на 1 л).

Сосуд устанавливают в гнездо 1 штатива размельчителя и опускают его корпус 3 так, чтобы фланец с резиновым уплотнением 5 находился на кромке сосуда и закрыл ее без перекоса. Подачу воды на охлаждение

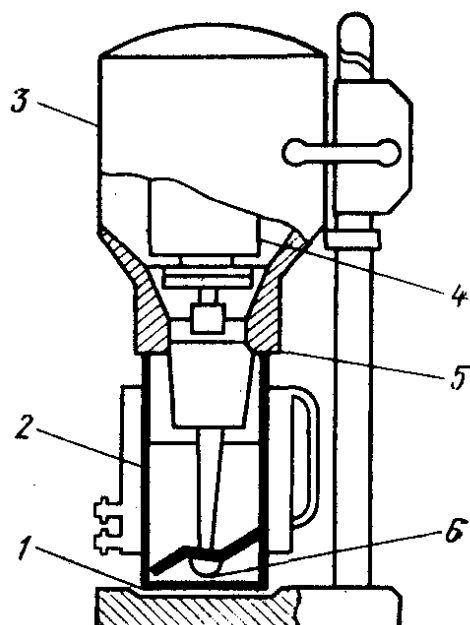


Рис. 52. Размельчитель тканей свеклы РТС-2М:

1 — гнездо для сосуда; 2 — сосуд для размельчения тканей; 3 — корпус размельчителя; 4 — электродвигатель; 5 — уплотняющая прокладка; 6 — ножи для измельчения свеклы

сосуда регулируют так, чтобы температура измельченной смеси была 19—21 °С. После включения размельчителя в сеть напряжение постепенно доводят до 130 В, при котором в течение 1 мин проводят предварительное измельчение. Затем напряжение доводят до 220 В и проводят окончательное измельчение в течение 3 мин. После этого содержимое сосуда фильтруют через бумажный фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата. Фильтрат поляризуют в кювете длиной 400 мм. Показание поляриметра в этом случае соответствует содержанию сахара в стружке (свекле) в процентах к ее массе.

Метод холодного дигерирования является самым экспрессным методом и широко применяется при приемке сахарной свеклы. Однако его точность несколько ниже, чем точность метода горячего дигерирования, хотя разница между ними не столь уж и велика. Считается, что содержание сахара в свекле, определенное по дигестии методом холодного дигерирования, в среднем на 0,05% ниже определенного по дигестии методом горячего дигерирования. Эта разница обусловлена тем, что в размельчителе не удается разрушить все клетки сахарной свеклы.

На методе холодного водного дигерирования базируется определение содержания сахарозы в свекле при приемке ее на полуавтоматических линиях УЛС-1 и ЛВВ-40-1. Принципиальная схема полуавтоматической линии УЛС-1 для определения сахаристости свеклы при приемке приведена на рис. 53. Полу-

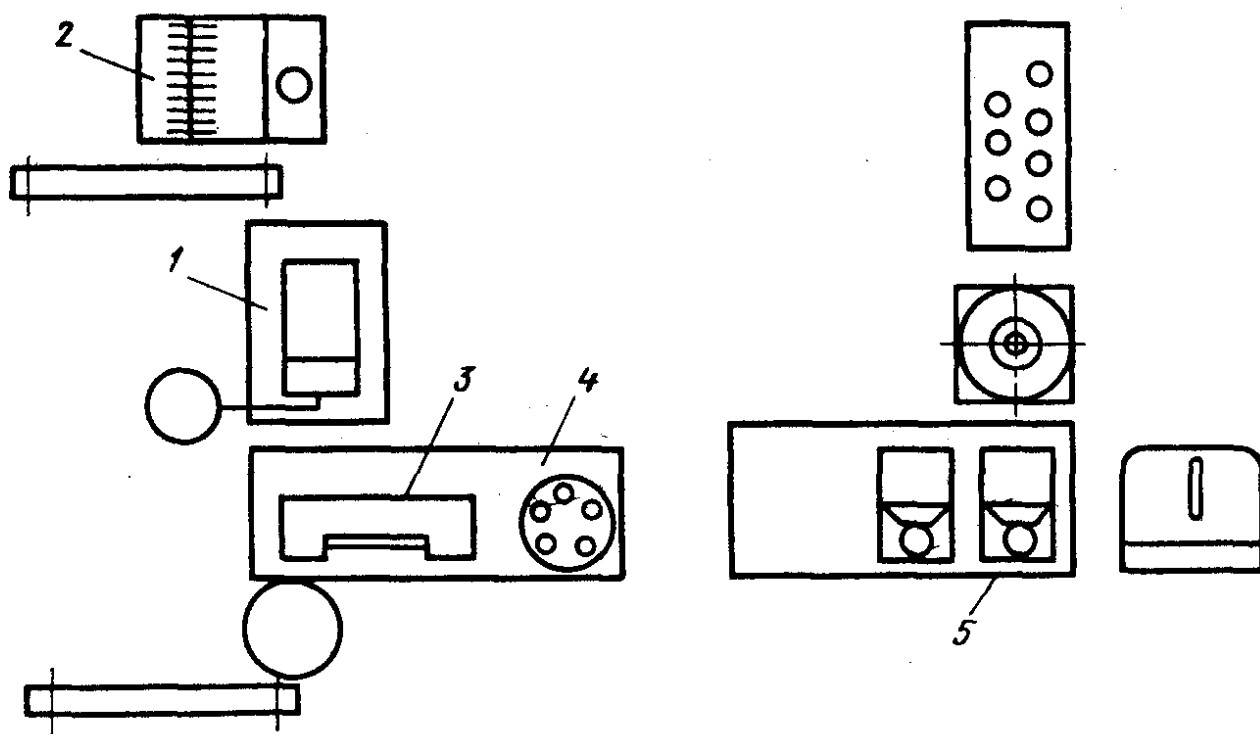


Рис. 53. Принципиальная схема полуавтоматической линии УЛС-1 для определения сахаристости свеклы:

1 — дозирующее устройство; 2 — многопильный станок; 3 — автоматический поляриметр; 4 — устройство для фильтрации; 5 — размельчитель тканей

автоматическая линия включает многопильный станок 2 для получения свекловичной каши, дозирующее устройство 1 (для дозирования каши и раствора свинцового уксуса), размельчитель тканей 5, устройство для фильтрования 4 и автоматический поляриметр 3. Абсолютная погрешность определения сахаристости свеклы на линии не превышает $\pm 0,2\%$. Полуавтоматическая линия позволяет выполнять 40 анализов в час, что значительно облегчает оценку поступающей на завод сахарной свеклы.

Метод горячего водного дигерирования может осуществляться по двум вариантам: дигерирование в колбе и дигерирование в сосуде.

При дигерировании в колбе навеску 26 г свекловичной каши, полученной при измельчении стружки на мясорубке, переводят водой в широкогорлую мерную колбу для дигестии вместимостью 201,5 см³, добавляют 7 см³ свинцового уксуса (или 2,4 г сухого осветлителя) и заполняют водой, нагретой почти до 80°C примерно на $\frac{4}{5}$ ее объема. Затем колбу помещают на водяную баню температурой 75—80°C и выдерживают, время от времени перемешивая содержимое колбы ее вращением в течение 30 мин.

После этого в колбу добавляют несколько капель эфира для удаления пены, а затем горячую воду несколько выше метки с тем, чтобы после охлаждения содержимого колбы для доведения объема жидкости в ней до метки потребовалось минимальное количество воды. Колбу снова ставят на водяную баню и выдерживают при прежней температуре еще 15 мин, затем ее вынимают, охлаждают до 20°C, доводят объем дистиллированной водой до метки, взбалтывают и фильтруют через бумажный фильтр. Фильтрат поляризуют в кювете длиной 400 мм, получая отсчет в поляриметре, который показывает содержание сахарозы в свекле в процентах.

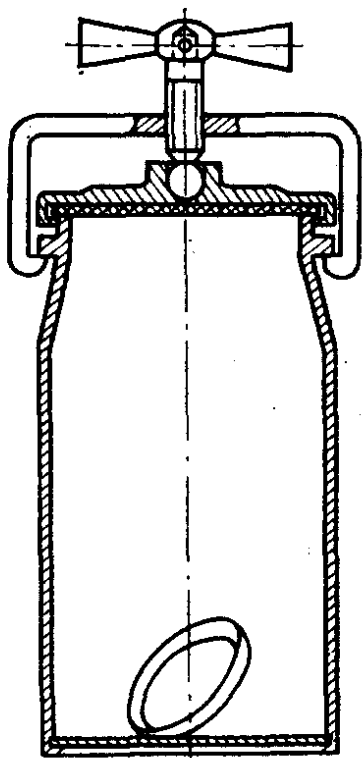


Рис. 54. Сосуд для горячего водного дигерирования

Колбу снова ставят на водяную баню и выдерживают при прежней температуре еще 15 мин, затем ее вынимают, охлаждают до 20°C, доводят объем дистиллированной водой до метки, взбалтывают и фильтруют через бумажный фильтр. Фильтрат поляризуют в кювете длиной 400 мм, получая отсчет в поляриметре, который показывает содержание сахарозы в свекле в процентах.

Метод дигерирования в сосуде отличается от предыдущего тем, что в этом случае дигерирование проводят в герметически закрытом сосуде из нержавеющей стали (рис. 54). В него помещают 26 г каши вместе с лодочкой, в которой на технических весах отвешивают навеску. Затем в сосуд отмеривают пипеткой 178,2 см³ разбавленного раствора свинцового уксуса, закрывают сосуд крышкой с резиновой прокладкой, плотно завинчивают, перемешивают, ставят на водяную баню температу-

рой 75—80 °С на 30 мин. Во время нагревания содержимое сосуда дважды перемешивают горизонтальными движениями (опрокидывание и вертикальное встряхивание недопустимы). После этого сосуд вынимают, охлаждают и вытирают насухо. Содержимое сосуда взбалтывают и фильтруют. Фильтрат поляриметрируют в кювете длиной 400 мм. Отсчет в поляриметре показывает процентное содержание сахара в свекле.

Метод горячего дигерирования в сосуде является более простым и поэтому широко применяется для контроля содержания сахара в свекле (стружке). При переработке порченной свеклы водное дигерирование проводят при более низкой температуре (75—76 °С). Это необходимо для уменьшения перехода высокомолекулярных соединений в раствор. Повышенное содержание их в растворе вызывает дополнительное образование осадка, что влияет на точность определения.

Переходом большого количества высокомолекулярных соединений в раствор объясняется иногда наблюдающееся при анализе порченной свеклы получение мутных дигератов и соответственно фильтратов. В этом случае фильтрат рекомендуется осветлять реактивом Герлеса. Для этого 50 см³ мутного фильтрата переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и добавляют в один или два приема по 10 см³ реактива Герлеса. Объем содержимого колбы доводят дистиллированной водой до метки и фильтруют. Фильтрат поляриметрируют в кювете длиной 400 мм. Удвоенное показание поляриметра дает процентное содержание сахара в свекле.

С точки зрения уменьшения перехода высокомолекулярных соединений в раствор более эффективным является метод горячей спиртовой экстракции. Его отличие от метода дигестии горячей водой состоит в том, что в качестве растворителя вместо разбавленного раствора свинцового уксуса используют 90%-ный этиловый спирт. В ряде стран, например ПНР, метод спиртовой экстракции применяется при определении сахаристости порченной свеклы.

Определение содержания оптически активных веществ, разлагающихся под влиянием извести при нагревании

Методы определения содержания сахарозы в свекле базируются на измерении угла вращения плоскости поляризованного света раствором, полученным путем экстрагирования измельченной пробы сахарной свеклы. Такой раствор наряду с сахарозой содержит и оптически активные вещества, влияющие на точность поляриметрического определения сахарозы в свекле. Поэтому точность поляриметрического определения сахарозы в свекле значительно зависит от ее состава и качества.

Кроме того, наличие повышенного количества оптически активных веществ в свекле влияет на контроль работы последующих станций сахарного завода. Так, разложение оптически активных несахаров на дефекации, снижающее показания поляриметра, является причиной неопределяемых потерь на станции очистки сока. Последние могут достигать заметной величины, особенно при переработке порченной свеклы. Сущность определения заключается в том, что сравнивают величину оптического вращения свекловичного сока до и после его обработки раствором извести при нагревании в условиях, близких к условиям дефекации. При такой обработке оптически активные несахара будут разрушены и их влияние на показания поляриметра будет сведено к минимуму.

Определение проводят со свекловичным соком. Его отжимают на прессе из каши, полученной из стружки измельчением на мясорубке и завернутой в сухую салфетку из фильтровальной ткани.

Анализ должен проводиться с двумя равными порциями свекловичного сока. Для этого на чашки технических весов устанавливают колбы вместимостью 100 см³ и после уравнивания весов в каждую колбу пипеткой вносят по 25 см³ свекловичного сока. Добавлением нескольких капель сока добиваются уравнивания весов. После этого в каждую колбу добавляют по 20 см³ дистиллированной воды и перемешивают содержимое колбы. Затем в одну из колб добавляют 40 см³ 35%-ного раствора ацетата свинца и 7 см³ 15%-ного известкового молока. После разрушения пены эфиром объем жидкости доводят до метки, проводят фильтрование и определяют величину оптического вращения фильтрата в кювете длиной 400 мм, получая значение P_0 .

В другую колбу добавляют 7 см³ 15%-ного известкового молока и после перемешивания содержимого горизонтальными движениями помещают колбу в кипящую баню на 10 мин. После охлаждения до 20°C в колбу добавляют 40 см³ 35%-ного раствора ацетата свинца и одну-две капли эфира для разрушения пены, доводят объем до метки дистиллированной водой, перемешивают, фильтруют и определяют величину оптического вращения фильтрата в кювете такой же длины, как и в первом случае, получая значение P_1 .

Содержание оптически активных веществ, разлагающихся при нагревании на дефекации (в % к массе свеклы),

$$\Delta P = C_0 (P_0 - P_1) / P_0,$$

где C_0 — сахаристость пробы сахарной свеклы, %; P_0 — величина оптического вращения фильтрата пробы сока, не подвергнутой воздействию извести при нагревании, °S; P_1 — величина оптического вращения фильтрата пробы сока после воздействия извести при нагревании, °S.

Содержание оптически активных веществ, разлагающихся на дефекации, является показателем неопределяемых потерь в процессе очистки сока. Величина этого показателя незначительна при переработке свеклы нормального качества, но она чувствительно возрастает (до нескольких десятых процента) при переработке порченной свеклы. Поэтому определение этого показателя, особенно при переработке порченной свеклы, позволяет детализировать и расшифровать неопределяемые потери сахара.

§ 2. АНАЛИЗ СВЕКЛОВИЧНОГО СОКА

Чистота свекловичного сока наряду с сахаристостью свеклы является одной из важнейших характеристик сырья. Величина рН свекловичного сока также свидетельствует о качестве сырья: при ухудшении качества свеклы рН свекловичного сока понижается.

Инструкцией по химико-техническому контролю и учету сахарного производства предусмотрено определение один раз в смену содержания сухих веществ, сахара, чистоты и рН в свекловичном соке, а также сокового коэффициента.

Сухие вещества (видимые) в свекловичном соке определяют рефрактометром после его отстаивания в течение не менее 3 мин и удаления пены.

Содержание сахарозы находят массовым методом. Для этого нормальную навеску (26 г) переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, прибавляют для осветления 3—5 см³ свинцового уксуса, доводят объем до метки, перемешивают и фильтруют. Фильтрат поляризуют в кювете длиной 400 мм. Отсчет в поляриметре, деленный на 2, дает содержание сахара в соке.

Величину рН₂₀ измеряют рН-метром.

Соковый коэффициент свеклы

$$\beta_0 = 0,8385 d,$$

где d — плотность свекловичного сока, г/см³ (находится по величине сухих веществ сока, определенной рефрактометром, из приложения 2).

П. М. Силин рекомендует наряду с анализом неочищенного свекловичного сока делать анализ очищенного свекловичного сока, который по своим свойствам близок к заводскому соку II сатурации. На основании полученных таким образом данных можно судить об удалении нес сахаров сока в процессе очистки, прогнозировать процесс переработки свеклы и, кроме того, контролировать работу сокоочистительного отделения.

По П. М. Силину, для получения очищенного сока 100 см³ свекловичного сока нагревают в конической колбе до кипения, прибавляют 20 см³ известкового молока (5 г СаО в 100 см³), из них 10 см³ добавляют постепенно в течение 2 мин при перемешивании, проводя как бы предварительную дефекацию. Остальные

10 см³ добавляют сразу и после этого смесь снова доводят до кипения и фильтруют в горячем состоянии через бумажный фильтр в коническую колбу вместимостью 150 см³. Фильтрат охлаждают и обрабатывают диоксидом углерода (из аппарата Киппа или баллона с СО₂) до исчезновения реакции на фенолфталеин, используя фенолфталеиновую бумажку. После этого содержимое колбы кипятят в течение 3 мин для разложения бикарбонатов, добавляют испарившуюся воду (приблизительно) и отделяют осадок фильтрованием через бумажный фильтр. Фильтрат представляет собой очищенный свековичный сок. Его анализируют так же, как и неочищенный сок. Кроме того, в нем можно определить и содержание солей кальция.

В повседневном контроле производства в сахарной свекле определяют только содержание сахара (сахаристость свеклы) и качество получаемой стружки (длина 100 г ее и отношение массы стружки длиной более 5 см к массе частичек длиной менее 1 см). При детальной оценке качества сахарной свеклы в ней определяют содержание редуцирующих веществ, азота, золы, мякоти и пектиновых веществ (см. часть I).

Инструкцией по химико-техническому контролю и учету сахарного производства предусмотрен анализ продуктов свеклоперерабатывающего, сокоочистительного и продуктового отделений.

§ 3. АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ СВЕКЛОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ОТДЕЛЕНИЯ

Задачей свеклоперерабатывающего отделения является получение диффузионного сока высокого качества при минимальном содержании сахара в жоме. Для решения этой задачи важно не только качество перерабатываемой свеклы, но и правильный режим ведения процесса экстрагирования сахара из свеклы. В этой связи для контроля свеклоперерабатывающего отделения важное значение имеет анализ жома и жомопрессовой воды.

Сахарные заводы СССР оснащены диффузионными установками непрерывного действия с прессованием жома и возвратом жомопрессовой воды. Для контроля за работой диффузионных установок проводят определение потерь сахара в жоме на выходе из установок, а определение потерь сахара на диффузионных установках выполняют путем анализа прессованного жома на сахаристость и определения его выхода.

Из диффузионных аппаратов непрерывного действия пробы жома отбирают ежечасно в месте его выгрузки из аппарата. Прессованный жом также отбирают ежечасно (около 1,5—2 кг) с ленточного транспортера после последнего пресса или из специального снабженного шибером окна, вырезанного в днище другого транспортирующего средства (шнек, грабельный транспортер).

Содержание сахара в жоме можно определять теми же методами, что и в свекле: методом горячего и холодного водного дигерирования, методом спиртовой экстракции, а также прессовым (соковым) методом.

Определение сахара в непрессованном жоме

Работами ВНИИСПа установлено, что определять содержание сахара в жоме с точностью, удовлетворяющей контроль и учет производства, можно путем использования прессового (сокового) метода и метода холодного дигерирования. Оба метода рекомендованы Инструкцией по химико-техническому контролю и учету сахарного производства для определения содержания сахара в непрессованном жоме (после диффузионных аппаратов).

Прессовый (соковый) метод. Среднюю пробу жома измельчают на мясорубке, полученную кашку завертывают в чистую салфетку из фильтровальной ткани и отжимают под прессом. В полученном соке содержание сахарозы определяют объемно-поляриметрическим методом. Для этого отжатый сок наливают до первой метки в мерную колбу с двумя отметками. Удаляют пену одной-двумя каплями эфира, доводят соком объем точно до первой метки, прибавляют 1—2 см³ свинцового уксуса для осветления и доводят объем водой до отметки 55 см³. Содержимое колбы тщательно перемешивают и фильтруют. Фильтрат поляриметрируют в кювете длиной 200 мм. Подставляя значение показания сахариметра P и принимая плотность отжатого сока равной 1, по уравнению (8) находят содержание сахара в отжатом соке жома.

Исходя из того, что в жоме содержится лишь 91% сока, для определения содержания сахара в жоме найденное содержание сахара в соке следовало бы скорректировать с учетом величины сокового коэффициента, т. е. умножить на 0,91. Однако этого не делают по той причине, что прессованием нельзя полностью выжать сок из жома, поскольку часть клеток все же остается неразорванной. Поэтому, не умножая на коэффициент 0,91, мы как бы компенсируем ошибку, связанную с неполным отжимом сока из жома.

Средняя погрешность метода за смену, как установлено ВНИИСПом, составляет менее 0,01% к массе свеклы, т. е. находится за пределами точности контроля и учета производства. Содержание сахара в жоме по показанию поляриметра без выполнения расчетов можно определить по приложению 9.

При переработке порченной свеклы и плохом фильтровании исследуемого раствора рекомендуется предварительно его нагреть до 70—80°C и затем охладить или же осветлить реактивом

Герлеса, постепенно доводя при необходимости количество его до 2—3 см³.

Метод холодного дигерирования. Содержание сахара в жоме этим методом определяют так же, как и содержание сахара в стружке с помощью размельчителя тканей свеклы РТС-2М. Отсчет в поляриметре дает содержание сахара в жоме в процентах к его массе. Если получается мутный фильтрат, то для его осветления можно добавить несколько капель уксусной кислоты, разбавленной дистиллированной водой в соотношении 1 : 1. Данный метод, как и прессовый (соковый), позволяет определить содержание сахара в жоме с точностью до $\pm 0,01\%$ к массе свеклы.

Определение сахара в прессованном жоме

Анализ проводят со средней пробой жома, собранной за 2 ч и сохраняемой в стеклянной банке с притертой пробкой. Содержание сахара в жоме определяют по дигестии методами холодного или горячего водного дигерирования.

Холодное водное дигерирование. Порядок определения такой же, как при определении сахара в свекловичной стружке. Отсчет в сахариметре при применении кюветы длиной 400 мм дает процентное содержание сахара в жоме.

Горячее водное дигерирование. Анализ проводят по аналогии с определением в свекловичной стружке сахара с той разницей, что для анализа применяют 59,2 г измельченного прессованного жома и добавляют 178,2 см³ раствора свинцового уксуса. При применении кюветы длиной 200 мм отсчет в сахариметре дает содержание сахара в жоме в процентах к его массе.

Точность определения методами водного дигерирования составляет примерно $\pm 0,01\%$ к массе свеклы. Считается, что для оптимального ведения диффузионного процесса необходимо измерять содержание сахара в жоме не реже одного раза в 5 мин. Этого можно достичь путем применения автоматических линий (рис. 55).

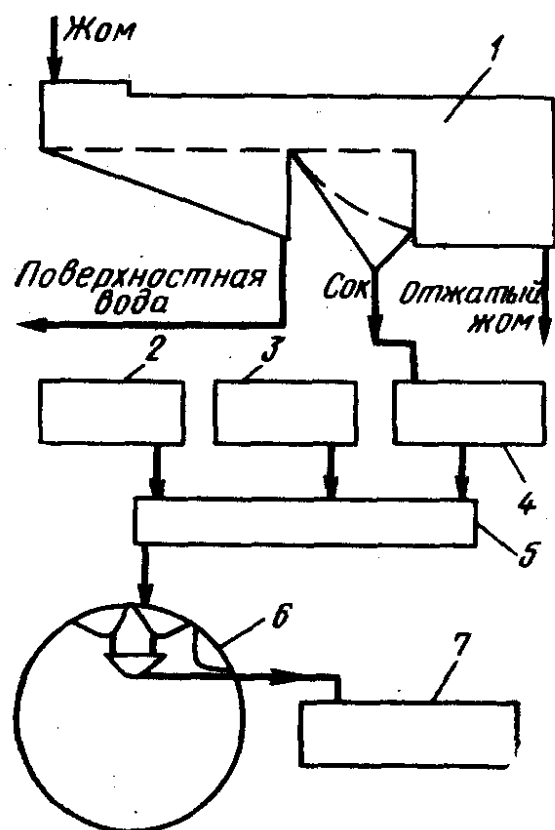


Рис. 55. Автоматическая линия Ш1-ПАЖ для определения сахара в жоме:

1 — пресс; 2 — дозатор CaO; 3 — дозатор $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 4 — дозатор сока; 5 — реактор-мешалка; 6 — фильтр; 7 — сахариметр

Определение сахара в жоме на этой линии проводится прес-совым методом и включает следующие операции: отбор пробы, отделение поверхностной воды, измельчение жома, отжим сока, дозирование сока, дозирование осветлителя, осветление, фильтрование, поляриметрическое измерение. Отбор жома, удаление поверхностной воды, измельчение жома, отжатие из него сока, удаление отжатого сока и отделение сока от мезги осуществляются в жомоотжимном прессе 1. Осветление отжатого сока жома проводится оксидом кальция и сульфатом алюминия.

Данная автоматическая линия выдает практически непрерывную оперативную информацию о содержании сахара в жоме (допустимая погрешность $\pm 0,2\%$ к массе жома), что позволяет оператору диффузионной установки немедленно принимать меры для поддержания в заданных пределах потерь сахара в жоме.

Сухие вещества в непрессованном, прессованном и сухом жоме определяют экспресс-методом с помощью прибора ВЧМ или высушиванием при $105-110^{\circ}\text{C}$ (см. часть I).

Определение сахара в жомопрессовой воде

Анализ проводят объемным поляриметрическим методом в колбе вместимостью $50/55\text{ см}^3$ с применением для осветления $0,5-1\text{ см}^3$ свинцового уксуса. При плохом фильтровании суспензии, получающейся после осветления жомопрессовой воды свинцовым уксусом, применяют вместо него по $0,5-1\text{ см}^3$ реактива Герлеса или подогрев суспензии перед фильтрованием.

Глава 2

АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ СОКООЧИСТИТЕЛЬНОГО ОТДЕЛЕНИЯ

Эффективность работы сокоочистительного отделения определяется главным поступающего на очистку диффузионного сока и получаемых в результате очистки соков (сока II сатурации и сульфитированного). Для правильного ведения процессов очистки важен контроль щелочности, рН соков и общего содержания извести в преддефекованном и дефекованном соках.

§ 1. АНАЛИЗ СОКОВ

В процессе производства контролируют следующие показатели соков:

Диффузионный сок	СВ, СХ, Ч, рН, содержание мезги, РВ, ВМС
Преддефекованный сок	Щелочность фильтрованного сока, общее содержание извести
Дефекованный сок	Общее содержание извести и щелочность

Сок I сатурации
Сок II сатурации

Сульфитированный сок

Щелочность, % СаО, рН, скорость отстаивания
СВ, СХ, Ч, цветность, содержание солей кальция, щелочность и рН
СВ, СХ, Ч, цветность, содержание солей кальция, щелочность, рН

Сухие вещества соков определяют рефрактометрически.

Содержание сахара в соках находят массовым поляризметрическим методом. Методика определения содержания сахара в отдельных соках практически одинакова. Исключение составляет количество применяемого для осветления свинцового уксуса (табл. 4).

Таблица 4

Сок	Обработка пробы перед осветлением	Количество свинцового уксуса, см ³
Диффузионный	Не обрабатывается	4—5
Сок II сатурации	Нейтрализация раствором разбавленной (1:1) уксусной кислоты до исчезновения окраски фенолфталеина (1—2 капли)	2—4
Сульфитированный	Не обрабатывается	1—2

Для анализа берут навеску сока 52 г и переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³. Величину оптического вращения фильтрата определяют в кювете длиной 400 мм. Содержание сахара находят делением показания сахариметра на 4.

Цветность соков определяют при помощи колориметра КСМ по методике, описанной в главе 1 (часть I).

Соли кальция в соках находят комплексометрическим методом, описанным в главе 1 (часть I).

Величину рН₂₀ соков измеряют лабораторным рН-метром. Перед измерением пробу сока охлаждают до 20°C.

Щелочность соков определяют титриметрическим методом. В связи с тем что при неправильном добавлении при титровании раствора кислоты СаСО₃ может влиять на точность определения, сок I и II сатураций предварительно фильтруют и щелочность определяют в фильтрованных соках. В преддефекованном и дефекованном соках щелочность определяют непосредственно. При определении щелочности 10 см³ сока переводят в фарфоровую чашку, добавляют две-три капли 1%-ного раствора фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором Н₂SO₄ (или НСl) из аппарата для определения щелочности продуктов сахарного производства (см. часть I).

Общее содержание извести определяют в нефилтрованных преддефекованном и дефекованном соках. В фарфоровую чашку или коническую колбу вместимостью 250 см³ с помощью цилинд-

ра вместимостью 10 см³ отмеривают 10 см³ сока, добавляют избыток 1 н. раствора H₂SO₄ (или HCl) из аппарата Каппуса (25—40 делений) и 7—10 капель смешанного индикатора или метилового оранжевого. Смесь титруют из аппарата Каппуса 1 н. раствором NaOH до перехода окраски из красного цвета в зеленый (в случае смешанного индикатора) и в желтый (в случае метилового оранжевого). Общее содержание извести (в % к объему сока)

$$C = 0,1(a - b),$$

где a — количество 1 н. раствора H₂SO₄(HCl), добавленного к анализируемой пробе (выражается числом делений бюретки); b — количество 1 н. раствора NaOH, пошедшего на титрование (выражается числом делений бюретки).

§ 2. АНАЛИЗ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ОСАДКА

Для определения потерь сахара при фильтровании на сахарных заводах СССР применяют метод А. И. Шапиро. Другие методы как у нас, так и за рубежом или повторяют метод Шапиро, или оказываются более сложными. По методу Шапиро пробы разжиженного осадка отбирают каждые полчаса из краника на трубопроводе для отвода осадка из мешалки или непосредственно из мешалки. Содержание сахара определяют в средней пробе, отобранной в течение 2 ч.

При потерях сахара в разжиженном фильтрационном осадке выше нормы (0,8%) определяют содержание сахара в неразжиженном (густом) фильтрационном осадке (пробу отбирают в месте его схода с ножа в 4—5 точках по длине ножа). На основании содержания сахара в густом осадке можно судить о степени его промывки.

Содержание сахара в фильтрационном осадке определяют поляриметрическим методом после соответствующей подготовки анализируемой пробы. Причем осадок, образующийся на I сатурации и особенно при повышенной щелочности, может содержать сахарозу в виде сахарата, удельное вращение которого отличается от удельного вращение сахарозы. Во избежание ошибки вследствие этого производят разрушение сахарата путем добавления растворов NH₄NO₃, Zn(NO₃)₂, CH₃COOH, HCl и т. д. Наиболее часто применяется нитрат аммония, который является солью слабого основания и сильной кислоты. Его растворы имеют кислую реакцию и разлагают сахарат с образованием нитрата аммония. Последний, как известно, является средней солью, и наличие его не вызывает опасности инверсии сахарозы.

При определении содержания сахара в фильтрационном осадке поляриметрическим методом следует применять стеклянные поляриметрические кюветы с пластмассовыми ниппелями и

гайками. В случае применения латунных кювет под действием NH_4NO_3 будет происходить растворение меди, приводящее к окрашиванию раствора в синий цвет, что затрудняет проведение отсчетов в сахариметре.

Анализ густого (неразжиженного) осадка. Густой фильтрационный осадок I сатурации содержит примерно 50% воды и 50% сухого вещества, состоящего главным образом из карбоната кальция плотностью $2,9 \text{ г/см}^3$. Поэтому при поляриметрическом определении содержания сахара в густом осадке навеска его берется с учетом поправки на объем, занимаемый нерастворимой частью. При определении массы навески густого осадка для анализа исходят из следующих соображений.

В 26 г густого осадка содержится примерно половина, т. е. 13 г, нерастворимой массы, которая занимает объем $4,485 \text{ см}^3$ ($13/2,9$). Поскольку содержание сахара в фильтрационном осадке незначительно, для анализа следовало бы брать две нормальные навески (52 г) и переводить их в колбу вместимостью 200 см^3 . В этом случае поправка на нерастворимую массу равна уже $8,97 \text{ см}^3$ и для анализа потребовалась бы колба вместимостью $208,97 \text{ см}^3$, т. е. $200 + 8,97$. При применении колбы вместимостью 200 см^3 необходимо соответственно уменьшить навеску, т. е. взять не 52, а 49,8 г или округленно 50 г ($52 \cdot 200/208,97$).

Для анализа густого осадка можно воспользоваться автоматической пипеткой вместимостью $178,2 \text{ см}^3$, что значительно упрощает анализ. В этом случае навеска рассчитывается также с учетом поправки на нерастворимую массу. В двух нормальных навесках (52 г) содержится 26 г воды. Для доведения объема до 200 см^3 необходимо добавить 174 см^3 воды ($200 - 26$). Но так как объем пипетки $178,2 \text{ см}^3$, то навеска должна быть больше, а именно: $52 \cdot 178,2/174 = 53,2 \text{ г}$. Инструкцией по химико-техническому контролю и учету рекомендуется навеска 55 г с учетом коррекции на влажность осадка, несколько большую 50%.

Для определения содержания сахара в густом фильтрационном осадке применяются две методики.

По первой в фарфоровую ступку отвешивают 55 г тщательно перемешанной пробы осадка, прибавляют $178,2 \text{ см}^3$ 10%-ного раствора нитрата аммония и 7 см^3 свинцового уксуса, перемешивают и фильтруют. Фильтрат поляриметрируют в кювете длиной 200 мм. Отсчет в сахариметре дает содержание сахара в осадке. Если по этой методике получают темные фильтраты, то вместо нитрата аммония используют уксусную кислоту.

По второй методике 50 г осадка растирают с 50 см^3 воды. Полученную массу нейтрализуют уксусной кислотой, разбавленной в соотношении 1 : 1 дистиллированной водой при индикаторе фенолфталеине, переводят в колбу вместимостью 200 см^3 , добавляют 1—2 см^3 свинцового уксуса и дистиллированной водой доводят объем до метки, перемешивают и фильтруют. При при-

менении кюветы вместимостью 200 см³ и длиной 200 мм отсчет в сахариметре дает содержание сахара в неразжиженном фильтрационном осадке. На основании содержания сахара в неразжиженном осадке можно судить о степени его промывки, т. е. оценить работу фильтрационного отделения.

Для учета потерь сахара необходимо определять содержание сахара в разжиженном осадке, так как последний выводится с завода и в него может попадать дополнительный сахар в процессе разжижения водой, содержащей сахар.

Анализ разжиженного осадка. Степень разжижения выводимого с завода осадка непостоянна, и поэтому при анализе разжиженного осадка содержание в нем сахарозы пересчитывают на неразжиженный осадок. При изменении разжижения осадка в суспензии изменяется и содержание твердой фазы, соответственно с этим меняется и ее влияние на результаты поляриметрического определения содержания сахара. В связи с этим при каждом определении содержания сахара в осадке необходимо учитывать объем, занимаемый твердой фазой, т. е. степень разбавления. С учетом этого и разработан метод А. И. Шапиро, заключающийся в следующем.

Среднюю пробу тщательно перемешанного (желательно на электромагнитной мешалке) осадка вносят в тарированную колбу вместимостью 200/220 см³ до первой метки. Колбу с осадком взвешивают с точностью до 0,1 г, затем для разрушения сахаратов в нее добавляют 10—12 см³ 50%-ного раствора нитрата аммония, доводят объем до второй метки свинцовым уксусом, перемешивают и фильтруют. Фильтрат заливают в кювету длиной 200 мм и делают отсчет в сахариметре (P).

Зная массу $M_{p.o}$ разжиженного осадка, занимающего объем 200 см³, и величину оптического вращения фильтрата P , можно рассчитать содержание сахара в процентах к массе неразжиженного фильтрационного осадка. При этом исходят из следующего. Обозначим через M_o массу неразжиженного фильтрационного осадка, находящегося в объеме 200 см³ разжиженного осадка. Учитывая, что неразжиженный осадок содержит 50% влаги и его нерастворимая часть имеет плотность 2,9 г/см³, объем, занимаемый неразжиженным осадком, в нашем случае будет равен $M_o/2 \cdot 2,9 + M_o/2d_v$ (где d_v — плотность воды). Масса прибавленной к этому количеству неразжиженного осадка воды в объеме 200 см³ равна $M_{p.o} - M_o$, а ее объем $(M_{p.o} - M_o)/d_v$. Так как объем взятой навески V складывается из объема, занимаемого неразжиженным осадком, и объема добавленной для разжижения воды, можно записать

$$V = \frac{M_o}{2 \cdot 2,9} + \frac{M_o}{2d_v} + \frac{M_{p.o} - M_o}{d_v}.$$

Принимая плотность воды за 1, после преобразований получим уравнение, из которого

$$M_o = \frac{5,8 (M_{p.o} - V)}{1,9} \quad (53)$$

Содержание сахара в неразжиженном осадке с учетом 10%-ного разбавления его (в % к массе осадка)

$$CX = (V_o/200) (M_o/52) 1,1 P, \quad (54)$$

где V_o — объем воды, содержащейся в 200 см³ неразжиженного осадка, см³.

$$V_o = V - M_o/2 \cdot 2,9 = V - M_o/5,8,$$

откуда

$$CX = \frac{(V - M_o/5,8) M_o}{200 \cdot 52} 1,1 P. \quad (55)$$

Выражение $\left[\left(V - \frac{M_o}{5,8} \right) M_o \right] 1,1 / 200 \cdot 52$ в уравнении (55) представляет собой коэффициент разжижения осадка (K_p), на который умножают показание сахариметра. Величины коэффициента в зависимости от массы 200 см³ разжиженного осадка приведены в приложении 10. По массе 200 см³ разжиженного фильтрационного осадка и величине оптического вращения фильтрата P найдем содержание сахара (в %) в густом фильтрационном осадке, включающем 50% влаги:

$$CX = K_p P.$$

Специальными исследованиями ВНИИСПа показано, что метод определения содержания сахара в разжиженном фильтрационном осадке обладает довольно высокой точностью: $\pm 0,08\%$ к массе густого осадка и $\pm 0,008\%$ к массе свеклы.

§ 3. АНАЛИЗ ИЗВЕСТКОВОГО МОЛОКА

Известковое молоко должно иметь определенную концентрацию и высокое содержание активной извести. Концентрация СаО в известковом молоке должна быть по возможности постоянной, что необходимо для правильной очистки сока и автоматизации процесса. Нижний предел концентрации СаО в известковом молоке должен быть не менее 22%, т. е. иметь плотность 1,18 г/см³ во избежание ввода в сок излишнего количества воды; верхний — обеспечивать текучесть известкового молока и дозировку его в сок. Практикой установлено, что в условиях работы сахарных заводов рационально применять известковое молоко плотностью 1,18—1,19 г/см³.

Определение плотности. Плотность известкового молока измеряют путем взвешивания пробы его, находящейся в стеклянном

цилиндре вместимостью 1 л, или денсиметром. На основании найденной плотности известкового молока по приложению 11 определяют содержание в нем СаО.

При анализе известкового молока в нем определяют содержание общей извести, свободной и активной извести.

Определение общей извести. Общая известь представляет собой суммарное содержание Са(ОН)₂ и СаСО₃ в известковом молоке. Для ее определения примерно 5 г известкового молока отвешивают на технических весах и переводят в коническую колбу вместимостью 150 см³, прибавляют 50 см³ 1 н. раствора НСl, накрывают часовым стеклом и кипятят 1—2 мин. Затем содержимое охлаждают и оттитровывают 1 н. раствором NaOH избыток кислоты при индикаторе метиловом оранжевом до перехода красной окраски в оранжево-желтую. Содержание общей извести (в % СаО к массе молока)

$$K_{\text{общ}} = \frac{(50 - b) 0,028 \cdot 100}{a}, \quad (56)$$

где b — количество 1 н. раствора NaOH, пошедшего на титрование, см³;
 a — навеска известкового молока, г.

Определение свободной извести. Свободная известь — это суммарное содержание СаО (активная и связанная части оксида кальция) в известковом молоке. Активная известь легко реагирует с водой, связанная (неактивная) может реагировать с водой только после тонкого измельчения. На этом и базируется методика определения свободной извести. Навеску известкового молока (примерно 5 г) помещают в фарфоровую ступку, тщательно растирают пестиком крупинки и оттитровывают 1 н. раствором НСl при индикаторе фенолфталеине до полного и устойчивого исчезновения розовой окраски. Титрование выполняют медленно при интенсивном растирании крупинок.

Содержание свободной извести (в % СаО к массе молока)

$$K_{\text{своб}} = \frac{b \cdot 0,028 \cdot 100}{a}, \quad (57)$$

где b — количество 1 н. раствора НСl, пошедшего на титрование, см³; a — навеска известкового молока, г.

По разности между количеством общей и свободной извести из соотношения $(K_{\text{общ}} - K_{\text{своб}}) 100/56$ находят содержание СаСО₃ в известковом молоке.

Определение активной извести. Содержание активной извести в известковом молоке является одним из важнейших качественных показателей его. На основании ее величины находят активность извести в известковом молоке (активность известкового молока) и содержание связанной или неактивной извести, т. е. части оксида кальция, которая в процессе обжига известняка с

примесями образовала химические соединения, не взаимодействующие с водой.

Для определения активной извести 150—300 г известкового молока отвешивают в тарированном стакане на технических весах. Навеску затем фильтруют через сито с ячейками размером 1,2 мм и промывают дистиллированной водой. Фильтрат и промой соединяют и взвешивают на технических весах. В смеси определяют содержание свободной извести по изложенной выше методике.

Содержание активной извести в известковом молоке (в %)

$$K_{\text{акт}} = \frac{0,0286M_1}{mM_0}, \quad (58)$$

где b — количество 1 н. раствора HCl, пошедшего на титрование, см³; M_1 — масса фильтрата и промой, г; m — навеска фильтрата, взятого для титрования, г; M_0 — масса известкового молока, взятого на анализ, г.

Активность извести в известковом молоке

$$\alpha = K_{\text{акт}} \cdot 100 / K_{\text{общ}}. \quad (59)$$

Разница между количеством свободной активной извести дает содержание неактивной (связанной) извести. Плотность известкового молока определяют каждый час, общую, свободную и активную известь — 2—3 раза в декаду по усмотрению главного технолога.

§ 4. АНАЛИЗ СИРОПА

Качество получаемого сиропа зависит от работы выпарной установки. Для контроля работы выпарной установки отбирают пробу сиропа из сборника или нагнетательной трубы сиропного насоса и в ней определяют следующие показатели: содержание сухих веществ, сахарозы, чистоту, щелочность, цветность, содержание солей кальция. Эти же показатели определяют и в пробе сульфитированного сиропа с клеровкой. Анализ сиропа с клеровкой необходим для оценки качества этой смеси как материала, поступающего на уваривание утфелей. Пробы сиропа должны отбираться каждый час. В них определяют содержание сухих веществ и щелочность. Для составления средней пробы за смену сливают по 50 мл сиропа в банку с крышкой. В средней пробе также определяют содержание сухих веществ, сахара, чистоту, щелочность, цветность и содержание солей кальция.

Определение сухих веществ. Их содержание определяют рефрактометром без разбавления.

Определение сахара. 26 г сиропа переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, прибавляют одну каплю 1%-ного раствора фенолфталеина. При появлении розовой окраски осторожно

по каплям прибавляют разбавленную (1 : 1) уксусную кислоту до исчезновения окраски.

Для осветления вводят 1—2 см³ свинцового уксуса¹, доводят объем дистиллированной водой до метки, перемешивают и фильтруют. Отсчет в поляриметре при применении кюветы длиной 200 мм дает содержание сахара в процентах к массе сиропа.

Определение щелочности. 10 см³ сиропа разбавляют в фарфоровой чашке нейтральной водой (по индикатору крезоловый красный) до получения достаточно светлого раствора. После добавления нескольких капель раствора индикатора крезолового красного смесь титруют 0,1 н. раствором H₂SO₄ или HCl до перехода окраски из красной в желтую. Щелочность выражают в процентах CaO.

Сравнивая величины щелочности сока II сатурации и сиропа, определенные при применении одного и того же индикатора и пересчитанные на 100 г сухих веществ, можно судить об изменении ее в процессе выпаривания.

Пример. Сок II сатурации имеет щелочность 0,018% CaO и содержание сухих веществ 15%, а сироп — щелочность 0,025% CaO и содержание сухих веществ 62,8%. Плотность сока II сатурации и сиропа соответственно равна 1,059 и 1,309 г/см³.

Щелочность сока II сатурации на 100 г сухих веществ (в % CaO) будет равна 0,127, т. е. $0,018 \cdot 100 / 15 \cdot 1,059$.

Щелочность сиропа на 100 г сухих веществ (в % CaO) составит 0,03, т. е. $0,025 \cdot 100 / 62,8 \cdot 1,309$.

Снижение щелочности при выпаривании составит 0,097% CaO (0,127—0,03), или 76,37% ($0,097 \cdot 100 / 0,127$).

Большое снижение щелочности на выпарной станции свидетельствует о недостаточном проведении реакций разложения на основной дефекации. Наблюдающееся иногда на выпарной установке не падение, а нарастание щелочности обусловлено пересатурированием сока на II сатурации.

Определение солей кальция. Этот показатель определяют комплексометрическим методом, используя навеску 3—5 г сиропа.

Определение цветности. Для анализа используют раствор, приготовленный путем разбавления 50 см³ сиропа в колбе вместимостью 200 см³ и профильтрованный. Определение цветности в условных единицах проводят на колориметре КСМ.

При определении цветности в единицах оптической плотности сироп разбавляют горячей дистиллированной водой до содержания 15% сухих веществ по рефрактометру. Раствор фильтруют, измеряют оптическую плотность на фотоколориметре и рассчитывают цветность (см. часть I).

Для определения нарастания цветности при выпаривании

¹ Приготовление реактивов приведено в приложении 12.

сравнивают величину цветности сиропа и сока II сатурации, предварительно пересчитав ее на 100 г сухих веществ.

Определение рН. Величину рН определяют в неразбавленном сиропе после охлаждения его до 20°C. При значениях $\text{pH} < 7,5$ возможны инверсия сахарозы и нарастание содержания редуцирующих веществ в сиропе. Об изменении содержания редуцирующих веществ в процессе выпаривания можно судить на основании их содержания в соке II сатурации и сиропе после пересчета величин на 100 г сухих веществ.

Определение редуцирующих веществ. Определение этого показателя проводят, как правило, при ухудшении качества сиропа, например при большом нарастании цветности ($> 50\%$). Определение проводят так же, как и в соках, по методике, изложенной в части I. Навеска сиропа должна составлять 50 г.

Глава 3

АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ПРОДУКТОВОГО ОТДЕЛЕНИЯ

Контроль работы продуктового отделения имеет важное значение для получения сахара-песка высокого качества и мелассы с низким содержанием сахара. Для анализа отбирают пробы утфелей, оттеков, сахаров и мелассы.

§ 1. АНАЛИЗ УТФЕЛЕЙ И ОТТЕКОВ

Пробы утфелей I, II и последней кристаллизаций, аффинационного отбирают при спуске их из аппарата в момент, когда из аппарата спущена приблизительно половина вари (для утфелей I и II через одну варь, а для утфеля III из каждой вари). В пробе утфеля определяют содержание сухих веществ, сахара и чистоту (величины чистоты позволяют контролировать распределение продуктов в продуктивном отделении).

Для определения сухих веществ утфель разбавляют водой в соотношении 1 : 1, применяя специальные сосуды, по методике, описанной в части I. В этом растворе рефрактометром измеряют концентрацию сухих веществ.

Содержание сахара в утфеле определяют массовым методом, используя двойную нормальную навеску продукта (52 г), разбавленного в соотношении 1 : 1, 2—4 см³ свинцового уксуса для осветления и колбу вместимостью 100 см³, или объемным методом [50 см³ раствора (1 : 1), 4—5 см³ свинцового уксуса для осветления, колбу вместимостью 100 см³].

Измерение pH_{20} производят в утфелях, разбавленных нейтральной водой (1 : 1), с помощью лабораторного рН-метра.

Для определения количества кристаллов в утфеле и эффекта кристаллизации (разница между чистотой утфеля и чистотой

межкристального оттека) используют межкристальный оттек. Его выделяют из части пробы утфеля с помощью лабораторной центрифуги, в стаканчик которой вкладывают цилиндрик с впаянным ситом. Отделение межкристального раствора производят сразу же после отбора, не допуская охлаждения утфеля, так как в противном случае может выпасть «мука».

В межкристальном оттеке определяют содержание сухих веществ рефрактометром так же, как в утфеле, и содержание сахарозы массовым методом.

На основании данных анализа утфеля и межкристального раствора рассчитывают содержание кристаллов в утфеле. Для этого составляют баланс сахара или сухих веществ в утфеле. В 100 кг утфеля содержится K кристаллов сахара, т. е. чистой сахарозы, и $(100-K)$ межкристального раствора (оттека). Если содержание сахара в утфеле $CX_{ут}$, а количество сахара в межкристальном оттеке $CX_{от}$, то

$$CX_{ут} \cdot 100/100 = K \cdot 100/100 + (100 - K) CX_{от}/100,$$

откуда

$$K = \frac{100(CX_{ут} - CX_{от})}{100 - CX_{от}}. \quad (60)$$

Считается, что утфель I кристаллизации может содержать не более 55—60% кристаллов, а утфель последней кристаллизации — не более 42—45%. При более высоком содержании кристаллов возрастает вязкость утфельной массы, что затрудняет ее обработку.

Для получения утфеля I кристаллизации высокого качества, а следовательно, и сахара-песка необходимо правильно проводить деление оттеков при центрифугировании. С этой целью отбирают из сборников пробы I и II оттеков и в них определяют содержание сухих веществ, сахара и чистоту теми же методами, что и в утфелях.

При ухудшении качества сахара-песка рекомендуется наряду с указанными анализами определить цветность оттеков. Отбор проб и методы исследования оттеков утфеля II кристаллизации такие же, как и для оттеков утфеля I кристаллизации.

§ 2. АНАЛИЗ ЖЕЛТОГО САХАРА И КЛЕРОВКИ

Качество желтого сахара влияет на качество белого сахара, так как он в виде клеровки поступает на уваривание утфеля I кристаллизации.

Пробу желтого сахара отбирают специальным пробоотборником непосредственно из центрифуги после ее остановки или при поступлении его в клеровочную мешалку. В средней пробе определяют содержание сухих веществ, сахара, чистоту, цветность

и рН по методикам, аналогичным для анализа утфелей. Для определения цветности берут навеску желтого сахара 25 г и растворяют горячей водой в колбе вместимостью 200 см³.

В клеровке определяют содержание сухих веществ, сахара, чистоту и цветность, в сиропе с клеровкой — еще дополнительно щелочность и рН₂₀. Все анализы выполняют так же, как и соответствующие анализы сиропа.

§ 3. АНАЛИЗ САХАРА-ПЕСКА

Вырабатываемый на сахарных заводах сахар-песок должен соответствовать требованиям ГОСТ 21—78: чистота не менее 99,75%; влажность не более 0,14%; содержание редуцирующих веществ в пересчете на сухое вещество $\leq 0,050\%$; содержание золы в пересчете на сухое вещество $\leq 0,03\%$; цветность не более 0,8 усл. ед. или 92 ед. оптической плотности; содержание ферро-примесей не более 0,0003%.

Сахар-песок должен быть сыпучим, белого цвета с блеском, без комков, без постороннего привкуса и запаха, полностью растворяться в воде. Водный раствор сахара-песка должен быть прозрачным, без каких-либо нерастворимых осадков. Этим же ГОСТом для промышленной переработки допускается выпуск сахара-песка с чистотой не менее 95,5%, влажностью не более 0,15% и цветностью до 1,5 усл. ед.

Пробы сахара-песка для анализа отбирают в процессе сушки (от каждой вари) и упаковки (среднюю от упакованного за смену сахара). Определение качественных показателей сахара-песка проводят согласно методикам, предусмотренным соответствующими ГОСТами.

Определение влаги. Навеску сахара-песка около 10 г, отвешенную в бюксе на аналитических весах с точностью до 0,0001 г, высушивают до постоянной массы в вакуум-сушилке при 100°C под разрежением 93 кПа или в сушильном шкафу при 105°C. В обоих случаях высушивание следует начинать с 50°C, а затем температуру примерно в течение 30 мин постепенно повышать до указанной. Продолжительность сушки составляет 1,5—3 ч. Высушивание заканчивают, когда разница между двумя последующими взвешиваниями становится меньше 0,001 г.

Определение сахарозы. Навеску 26 г сахара взвешивают в нейзильберовой чашке с точностью до 0,002 г, растворяют небольшими порциями горячей дистиллированной воды и переводят в мерную калиброванную колбу вместимостью 100 см³. К раствору добавляют дистиллированную воду из расчета, чтобы уровень раствора не доходил примерно на 2 см³ до метки. После этого колбу с раствором помещают в термостат на 15 мин или на водяную баню на 30 мин для установления температуры $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$. После удаления пены каплей эфира, объем колбы

доводят до метки, содержимое перемешивают и через 5 мин фильтруют через бумажный фильтр. Профильтрованный раствор заливают в поляриметрическую кювету длиной 200 мм, предварительно ополоснув ее исследуемым раствором, и проводят пять отсчетов в сахариметре. Находят среднее арифметическое значение отсчетов и на основании его рассчитывают массовую долю сахарозы (в %) по формуле

$$SX = P [1 + 0,000611 (t - 20)], \quad (61)$$

где P — среднее арифметическое отсчетов по шкале сахариметра; t — температура раствора при измерении, °C.

Допустимое расхождение между двумя параллельными определениями не более $\pm 0,05\%$. Для обеспечения такой точности необходимы строгое соблюдение всех операций, предусмотренных методикой, и получение надежных результатов измерений. Перед измерением необходимо проверить шкалу сахариметра по кварцевой пластинке с известным значением оптического вращения.

Определение редуцирующих веществ. Для анализа взвешивают 20 г пробы сахара-песка с точностью до второго десятичного знака. Навеску растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 100 см³. Пипеткой отбирают 50 см³ приготовленного раствора (что соответствует 10 г сахара) и переводят в коническую колбу вместимостью 250 см³. При определении редуцирующих веществ по Мюллеру в колбу добавляют 50 см³ дистиллированной воды и 10 см³ реактива Мюллера. Колбу с раствором помещают на подставке в кипящую водяную баню на 10 мин ± 5 с. Уровень воды в бане должен быть на 2 см выше уровня раствора в конической колбе.

При определении редуцирующих веществ методом Офнера в коническую колбу к 50 см³ раствора сахара сразу прибавляют 50 см³ реактива Офнера и 2—3 кусочка пористой керамики. Колбу с раствором помещают на сетку, газовой горелкой в течение 4 мин раствор доводят до кипения и затем медленно в течение 5 мин кипятят. Дальнейший анализ обоими методами проводят по методикам, описанным в части I.

Определение цветности. Для определения цветности растворяют 100 г сахара в 110 см³ горячей дистиллированной воды. Раствор фильтруют через бумажный фильтр и в фильтрате определяют содержание сухих веществ рефрактометром. Цветность фильтрованного раствора определяют колориметром или фотоколориметром (см. часть I).

Определение золы. Зола в сахаре-песке определяют кондуктометрическим или сульфатным методом согласно ГОСТ 12754—67. При определении кондуктометрическим методом на аналитических весах взвешивают навеску 5 или 26 г (в зависимости от конструкции прибора и градуировки шкалы). Навеску растворя-

ют в горячей дистиллированной воде и переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, охлаждают до 20°C и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Сульфатный метод применяется при возникновении разногласий в оценке качества сахара-песка. По этому методу навеску сахара 20—25 г, взвешенную на аналитических весах, вначале обугливают, а затем сжигают. Для обугливания навески ее частями всыпают в предварительно прокаленный, охлажденный и взвешенный фарфоровый тигель или платиновую чашку и добавляют 0,5—1 см³ концентрированной серной кислоты, медленно подогревают и обугливают. Такую операцию повторяют 3—5 раз. Для обугливания необходимо 2—2,5 см³ серной кислоты на 10 г сахара.

Сжигание обугленной навески проводят в муфельной печи вначале при температуре 550°C (вишнево-красное каление), а после добавления нескольких капель серной кислоты — при 800°C (белое каление) до постоянной массы.

Массовую долю золы в процентах вычисляют по массе сухого вещества, умножая на коэффициент 0,9 для перевода сернокислой золы на углекислую.

Определение ферропримесей. 500 г сахара-песка рассыпают тонким ровным слоем на листе белой бумаги или стекле. Затем весь слой сахара обрабатывают подковообразным магнитом. Собранные магнитом ферропримеси снимают, переводят без потерь на бумажный фильтр и промывают дистиллированной водой температурой 60—80°C. После промывки ферропримеси переносят на бумажный фильтр и высушивают в течение 2 ч при температуре 100—105°C. Высушенные ферропримеси переводят острием деревянной палочки на часовое стекло для взвешивания.

Определение гранулометрического состава. Для анализа используют набор сит с размером ячеек (в мм): 0,2; 0,5; 0,8; 1,0; 1,2; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0. В верхнее наиболее крупное сито помещают 100 г исследуемого сухого сахара, набор закрывают крышками и проводят просеивание в течение 10 мин. Фракции на ситах взвешивают с погрешностью не более 0,1 г. Набор сит может состоять из двух или из любого другого числа сит в зависимости от требований анализа.

§ 4. АНАЛИЗ МЕЛАССЫ

Для текущего контроля за содержанием сахара в мелассе пробы ее отбирают при каждом взвешивании (из ящика на весах) и затем два раза в смену определяют содержание сухих веществ, сахара, чистоту и один раз рН₂₀.

Для получения необходимых данных при проведении учета анализируют декадные пробы. В декадных пробах, составленных из среднесуточных, кроме указанных выше анализов за смену,

определяют так же цветность, содержание редуцирующих веществ, чистоту нормальной мелассы (см. часть III).

Определение сухих веществ. Содержание сухих веществ определяют рефрактометрическим методом разбавлением в соотношении 1:1 (аналогично анализу утфеля I кристаллизации) или непосредственно с использованием призмы Германчука.

Определение сахара. Определение содержания сахара в мелассе проводят поляриметрическим методом. В связи с тем что мелассы имеют высокую цветность, для анализа берут полунормальную навеску ее (или 26 г раствора, приготовленного для рефрактометрирования), которую переводят в колбу вместимостью 100 см³ и освещают растворами Герлеса, добавляя по 7—10 см³ Pb(NO₃)₂ и NaOH. Растворы Герлеса лучше добавлять в 3—4 приема равными порциями. После этого в колбу добавляют дистиллированную воду почти до метки, каплю эфира для удаления пены, доводят объем до метки при температуре 20°C, взбалтывают и через 2—5 мин фильтруют. Фильтрат заливают в кюветы длиной 100 или 200 мм (при применении кюветы длиной 400 мм трудно снимать показания) и помещают в сахариметр. При измерении в кювете длиной 100 мм содержание сахара в мелассе (в % к массе) равно показанию сахариметра, умноженному на четыре, в кювете длиной 200 мм — соответственно на два. Применение для осветления растворов мелассы реактива Герлеса, не говоря уже о свинцовом уксусе, не всегда обеспечивает получение фильтратов слабой окраски. При получении темных фильтратов их дополнительно осветляют однозамещенным фосфатом аммония из расчета 0,9 г NH₄H₂PO₄ на 100 см³ фильтрата и обесцвечивают гидросульфитом или бисульфитом натрия, добавляя на 100 см³ фильтрата 0,2 г одного из этих реагентов.

Дополнительное обесцвечивание очень темных фильтратов можно проводить с помощью порошкообразного угля, как это описано в главе 1 (часть I).

Определение редуцирующих веществ. Анализ проводят методом Мюллера и ускоренным методом ВНИИСПа с помощью 3,5-динитросалициловой кислоты (см. главу 1 части I).

Определение рН₂₀. Исследуемую мелассу предварительно разбавляют дистиллированной водой с рН 7 в соотношении 1:1. Лабораторным рН-метром измеряют рН₂₀ приготовленного раствора.

Определение цветности. Для анализа готовят раствор с содержанием 1% сухих веществ (вначале мелассу разбавляют до 15% сухих веществ, а затем смешивают 1 г 15%-ного раствора мелассы и 14 г воды). Измерение и расчет цветности выполняют так же, как и в сульфитированном соке.

При необходимости определения содержания в мелассе солей кальция, золы и азота анализ проводят по методикам, приве-

денным в соответствующих разделах, посвященных определению этих нес сахаров. Наряду с текущим контролем качества мелассы и декадными анализами проводят также испытания качества мелассы, отгружаемой потребителям.

Свекловичная меласса является побочной продукцией свекло-сахарного производства. Основные физико-химические показатели мелассы определены ОСТ 18-395—82:

Массовая доля сухих веществ, %, не менее	75
Массовая доля сахарозы, %, не менее	43
Массовая доля сбраживаемых сахаров, %, не менее	44
pH	От 6,5 до 8,5

Предусмотрены следующие правила отбора проб и анализа их. Для анализа отбирают среднюю пробу резервуарной мелассы через кран на трубе после насоса. В средней пробе определяют содержание сухих веществ, сахара (методами прямой и инверсионной поляриметрии), чистоту, pH, содержание суммы сбраживаемых сахаров.

Определение сухих веществ. В средней пробе отгружаемой мелассы сухие вещества определяют так же, как и при текущем контроле качественных ее показателей.

Определение сахара. Навеску 65 г мелассы переводят горячей водой в мерную колбу вместимостью 250 см³ и раствор осветляют реактивами Герлеса I и II по 30—50 см³ каждого, добавляя их по частям в 4—6 приемов. После доведения объема раствора до метки проводят фильтрование смеси. Для удаления избытка ионов свинца и дополнительного обесцвечивания к фильтрату вначале на каждые 100 см³ его добавляют 0,9 г сухого измельченного порошка NH₄H₂PO₄, а после его растворения — 0,2 г Na₂S₂O₄ или NaHSO₃ (на 100 см³ фильтрата). Через 20 мин проводят фильтрование. Отсчет по сахариметру дает процентное содержание сахара в мелассе.

Осветленный фильтрат также служит для определения оптического вращения инвертированного раствора и содержания редуцирующих веществ методом Офнера. Эти показатели необходимы для расчета содержания суммы сбраживаемых сахаров. Сбраживаемыми сахарами в мелассе являются сахароза, инвертный сахар (равная смесь глюкозы и фруктозы) и частично раффиноза.

Содержание суммы сбраживаемых сахаров. В свекловичной мелассе содержание суммы сбраживаемых сахаров находят по формуле

$$CX_{\text{сбр}} = 0,68 CX_{\text{п}} + 0,96 P_{\text{ин}} + 0,8 PB, \quad (62)$$

где $CX_{\text{п}}$ — содержание сахара в мелассе, определенное поляриметрическим методом, %; $P_{\text{ин}}$ — значение оптического вращения, полученное методом инверсионной поляриметрии, %; PB — содержание редуцирующих веществ, определенное методом Офнера, %.

Определение величины оптического вращения инвертированного раствора. 50 см³ осветленного фильтрата (что соответствует 13 г мелассы) пипеткой переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 30 см³ раствора соляной кислоты (1:5) и перемешивают смесь круговыми движениями. В раствор опускают термометр, колбу помещают в водяную баню, нагревают до 75°C, и проводят гидролиз в течение 5 мин, поддерживая температуру раствора в колбе в интервале 67—69°C. После охлаждения объем раствора в колбе доводят до метки. Раствор заливают в кювету длиной 200 мм и осуществляют отсчет по сахариметру.

Определение редуцирующих веществ. 10 см³ осветленного фильтрата (2,6 г мелассы) пипеткой переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем до метки. Затем пипеткой 25 см³ приготовленного раствора переводят в коническую колбу вместимостью 150 см³, прибавляют 25 см³ реактива Фенера и на кончике ножа немного талька. Дальнейшее определение проводят по методике, принятой для метода Фенера (см. часть I).

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И КОНТРОЛЯ ПАРАМЕТРОВ ОПТИМАЛЬНОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА ПЕРЕРАБОТКИ СВЕКЛЫ

Для обеспечения максимального выхода готовой продукции высокого качества необходимо проведение технологического процесса при оптимальных параметрах. Оптимальный технологический режим процессов сахарного производства в большой степени зависит от качества перерабатываемого сырья. Поступающая на переработку свекла различается не только по своим физическим свойствам, но и по химическому составу. При длительном хранении в ней увеличивается содержание редуцирующих веществ, изменяется часть органических несахаров клеточного сока и мякоти. В результате чистота получаемого диффузионного сока снижается, увеличивается содержание веществ коллоидной дисперсности, а также редуцирующих и азотистых веществ, что требует внесения коррекции в технологию его очистки.

В этой связи задачей лабораторий сахарных заводов является установление оптимального технологического режима в зависимости от качества перерабатываемого сырья.

Наиболее полные и ценные данные о качестве сырья и режиме его переработки можно получить путем упрощенной лабораторной переработки свеклы. Перечень определяемых при этом основных показателей и применяемых методик приведен в Инструкции по химико-техническому контролю и учету сахарного производства.

Однако метод упрощенной лабораторной переработки свеклы требует специального лабораторного оборудования (диффузионного аппарата, аппаратов для дефекации и сатурации, вакуум-аппарата, центрифуги и т. д.).

Определение основных оптимальных параметров технологического режима можно также проводить на основании результатов аналитических исследований заводских продуктов.

Глава 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ РАБОТЫ ДИФфуЗИОННОЙ УСТАНОВКИ

Потери сахара на диффузионной установке и качество получаемого диффузионного сока зависят от условий проведения процесса диффузии, в частности от величины отбора диффузион-

ного сока. Определение потерь сахара на диффузионной установке и величины отбора диффузионного сока важно не только с точки зрения увеличения выхода сахара, но и снижения расхода топлива. Поэтому на определение этих показателей должно быть обращено особое внимание.

§ 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕРЬ САХАРА НА ДИФфуЗИОННОЙ УСТАНОВКЕ

Величину потерь сахара на диффузионной установке находят расчетным путем на основании данных анализа сахарной свеклы, диффузионного сока, жома, а также величины выхода последнего. При определении потерь сахара на диффузионной установке вначале необходимо рассчитать выход прессованного жома.

Выход прессованного жома можно определить расчетным путем на основании баланса сахара на диффузионной установке, приняв, что неучтенные потери сахара при этом незначительны и ими можно пренебречь.

Для составления баланса сахара на диффузии необходимы следующие данные (в %): $CX_{св}$ — содержание сахара по дигестии в свекле; $CB_{св}$ — содержание сухих веществ в свекле, определенное высушиванием; $CX_{д.с}$ — содержание сахара в диффузионном соке; $CB_{д.с}$ — содержание сухих веществ в диффузионном соке, определенное рефрактометрически; $CX_{п.ж}$ — содержание сахара в прессованном жоме; $CB_{п.ж}$ — содержание сухих веществ в прессованном жоме.

Обозначив через $свв_{п.ж}$ содержание сухих веществ в прессованном жоме (в % к массе свеклы), запишем баланс сахара

$$CX_{св} = \frac{свв_{п.ж} \cdot \chi_{ж}}{100} + \frac{(CB_{св} - свв_{п.ж}) \cdot \chi_{д.с}}{100},$$

где $\chi_{ж}$ — чистота жома, %; $\chi_{д.с}$ — чистота диффузионного сока, %.

Подставив в это уравнение вместо $CB_{св} = CX_{св} \cdot 100 / \chi_{св}$ и преобразовав его, получим

$$свв_{п.ж} = \frac{CB_{п.ж} (CB_{св} CX_{д.с} - CB_{д.с} CX_{св})}{CB_{п.ж} CX_{д.с} - CB_{д.с} CX_{п.ж}}. \quad (63)$$

Зная $свв_{п.ж}$, легко определить и выход жома (в % к массе свеклы):

$$a_{п.ж} = свв_{п.ж} \cdot 100 / CB_{п.ж}.$$

Подставив значение $свв_{п.ж}$ из уравнения (63), получим

$$a_{п.ж} = \frac{100 (CB_{св} CX_{д.с} - CB_{д.с} CX_{св})}{CB_{п.ж} CX_{д.с} - CB_{д.с} CX_{п.ж}}. \quad (64)$$

Подобным образом можно рассчитать и выход непрессованного жома.

Потери сахара на диффузионной установке (в % к массе свеклы)

$$П_d = \frac{a_{п.ж} C X_{п.ж}}{100}$$

или

$$П_d = \frac{C X_{п.ж} (C B_{св} C X_{д.с} - C B_{д.с} C X_{св})}{C B_{п.ж} C B_{д.с} - C X_{д.с} C X_{п.ж}} \quad (65)$$

§ 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ОТБОРА ДИФфуЗИОННОГО СОКА

Величину отбора диффузионного сока определяют на основании количества сахара, перешедшего в диффузионный сок. Количество сахара, перешедшего в диффузионный сок ($C X_{св} - П_d$), равно количеству сахара, содержащегося в нем, или произведению величины откачки A на содержание сахара в диффузионном соке $C X_{д.с}$, поделенному на 100. Откуда

$$A = \frac{100 (C X_{св} C B_{п.ж} - C B_{св} C X_{п.ж})}{C X_{д.с} C B_{п.ж} - C B_{д.с} C B_{п.ж}} \quad (66)$$

Глава 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ И КОНТРОЛЬ ПАРАМЕТРОВ СОКООЧИСТИТЕЛЬНОГО ОТДЕЛЕНИЯ

Эффективность очистки диффузионного сока при помощи извести и диоксида углерода значительно зависит от щелочности и рН, при которых проводят предварительную и основную дефекации, I и II сатурации. При этом наилучшие качественные и фильтрационные показатели соков достигаются при оптимальных значениях рН и щелочностей на отдельных стадиях очистки.

§ 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ ЩЕЛОЧНОСТИ ПРЕДДЕФЕКОВАННОГО СОКА

Прогрессивная преддефекация является важным этапом очистки соков разного качества. Поскольку состав диффузионных соков на отдельных заводах отличается и меняется в процессе производства, это обуславливает необходимость уточнения оптимального значения щелочности (pH_{20}) на преддефекации как для отдельных заводов, так на одном и том же заводе в процессе производства.

Рекомендуемый Инструкцией по химико-техническому контролю и учету метод определения оптимального значения рН и щелочности сока предварительной дефекации путем лабораторной переработки свеклы при разных количествах возвращаемого нефильтрованного сока I сатурации и суспензий по скорости

отстаивания сока является продолжительным, трудоемким и требует к тому же специального оборудования.

В КТИППе¹ разработан экспресс-метод определения оптимальной щелочности сока предварительной дефекации, соответствующей максимальному удалению белков из диффузионного сока. По этому методу в 5—6 стаканчиков помещают по 50 см³ диффузионного сока, нагретого до температуры, при которой проводят преддефекацию. Затем в стаканчики добавляют при постоянном перемешивании возрастающие количества известкового молока, получая серию проб с рН от 10 до 12. Пробы выдерживают в течение 10 или 20 мин (в зависимости от способа проведения преддефекации), а затем под вакуумом отделяют выпавший осадок. В фильтрате проб определяют щелочность сока и рН₂₀, содержание неудаленных белков.

Для определения неудаленных белков 20 см³ фильтрата переводят в колбу вместимостью 100 см³, доводят объем дистиллированной водой до метки и перемешивают. Затем 4 см³ полученного раствора переводят в пробирку и добавляют к нему 16 см³ биуретового реактива. Смесь выдерживают в течение 30 мин, а затем определяют ее оптическую плотность на фотоэлектроколориметре при красном светофильтре (максимум светопропускания 660 нм) в кювете длиной 50 мм. Содержание белков (в мг/см³)

$$C_6 = (D - 0,31) 0,90. \quad (67)$$

На основании полученных данных находят величину рН фильтрата, соответствующую минимальному содержанию белка. Величина рН₂₀ и будет оптимальной. Поддержание оптимального значения рН₂₀ преддефекованного сока сводит к минимуму пептизацию коагулята и последующее разложение несахаров, что способствует повышению суммарного эффекта очистки.

Оптимальная величина рН₂₀ преддефекованного сока при переработке свеклы хорошего качества обычно равна 10,8—11,2. При переработке свеклы пониженного качества эта величина уменьшается.

§ 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА ВОЗВРАЩАЕМОГО НЕФИЛЬТРОВАННОГО СОКА I САТУРАЦИИ (СГУЩЕННОЙ СУСПЕНЗИИ) НА ПРЕДДЕФЕКАЦИЮ

Для улучшения фильтрационных и седиментационных свойств сока I сатурации применяют рециркуляцию (нефильтрованного сока I сатурации или сгущенной суспензии). Оптимальное количество возврата сгущенной суспензии на преддефекацию колеб-

¹ Рева Л. П., Симахина Г. А. Определение оптимальной щелочности предварительной дефекации. — Сахарная промышленность, 1978, № 3, с. 36—40.

лется в пределах 10—20% или нефilterованного сока I сатурации — 30—100% к массе сахарной свеклы.

Увеличение количества возврата приводит к ухудшению седиментационных и фильтрационных свойств сока, поэтому количество возврата необходимо контролировать. Такой контроль осуществляется на основании данных определения лабораторией общего содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 в пересчете на CaO в преддефекованном соке $\text{Ш}_{\text{прд.с}}$ и возвращаемом нефilterованном соке I сатурации (сгущенной суспензии) $\text{Ш}_{\text{нф.с}}$, щелочности диффузионного сока $\text{Ш}_{\text{диф.с}}$. Содержание CaCO_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в пересчете на CaO в преддефекованном соке, соке I сатурации (сгущенной суспензии) находят титрованием пробы нефilterованного сока 1 н. раствором HCl (H_2SO_4) в присутствии смешанного или метилового оранжевого индикатора.

Щелочность диффузионного сока также определяют в присутствии индикатора метилового оранжевого (в присутствии фенолфталеина — кислотность).

Количество возвращаемого нефilterованного сока I сатурации (сгущенной суспензии) находят из баланса CaO в продуктах. Поскольку щелочность продуктов измеряют в объемных процентах, расчет проще выполнить на 100 дм³ диффузионного сока. Обозначим через x количество возвращаемого сока I сатурации (сгущенной суспензии) в процентах к объему диффузионного сока. В этом количестве будет содержаться $x \text{ Ш}_{\text{нф.с}}/100$ кг CaO .

На преддефекацию поступает $x \text{ Ш}_{\text{нф.с}}/100 + 100 \text{ Ш}_{\text{диф.с}}/100$ кг CaO . Это же количество CaO содержится и в преддефекованном соке, т. е. $(100 + x) \text{ Ш}_{\text{прд.с}}/100$, отсюда

$$x \text{ Ш}_{\text{нф.с}}/100 + 100 \text{ Ш}_{\text{диф.с}}/100 = (100 + x) \text{ Ш}_{\text{прд.с}}/100,$$

или

$$x = \frac{\text{Ш}_{\text{прд.с}} - \text{Ш}_{\text{диф.с}}}{\text{Ш}_{\text{нф.с}} - \text{Ш}_{\text{прд.с}}} 100. \quad (68)$$

ВНИИСПом на основании промышленных испытаний установлено, что при переработке свежей кондиционной свеклы количество возвращаемого нефilterованного сока I сатурации равно примерно 30%, сгущенной суспензии — 10, хранившейся неспорченной свеклы — соответственно 60 и 15, хранившейся подпорченной — 100 и 20%.

§ 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО РАСХОДА ИЗВЕСТИ НА ПРЕДЕФЕКАЦИЮ

При переработке свеклы разного качества для достижения оптимального значения рН требуется разное количество извести.

ВНИИСПом для определения оптимального расхода извести на преддефекацию ($I_{\text{прд.с}}$) рекомендована следующая формула:

$$I_{\text{прд.с}} = \frac{(A + B) \text{Щ}_{\text{прд.с}} + A \text{Щ}_{\text{диф.с}}}{100 d_{\text{диф.с}}}, \quad (69)$$

где A — количество отобранного диффузионного сока, % к массе свеклы; B — оптимальное количество возвращенной сгущенной суспензии (нефилтрованного сока I сатурации) на преддефекацию, % к массе свеклы; $\text{Щ}_{\text{прд.с}}$ — оптимальная щелочность фильтрованного преддефекованного сока, % СаО к объему сока; $\text{Щ}_{\text{диф.с}}$ — кислотность диффузионного сока, равна 0,06% СаО к объему сока; $d_{\text{диф.с}}$ — плотность диффузионного сока, г/см³.

Зная величину $I_{\text{прд.с}}$, находят расход известкового молока на преддефекацию (в % к массе свеклы)

$$M_{\text{прд}} = 100 I_{\text{прд.с}} / C_{\text{н.м}}, \quad (70)$$

где $C_{\text{н.м}}$ — содержание СаО в известковом молоке, %.

§ 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО РАСХОДА ИЗВЕСТИ НА ДЕФЕКАЦИЮ И ОПТИМАЛЬНОЙ ЩЕЛОЧНОСТИ ДЕФЕКОВАННОГО СОКА

С увеличением количества извести на стадии дефекации улучшаются качество очищенного сока и его фильтрационные свойства. Оптимальное количество извести, расходуемое на дефекацию, находится в следующей зависимости от содержания несахаров в диффузионном соке, т. е. от его чистоты:

Чистота диффузионного сока, %	92	91	90	89	88	87	86	85	84
Количество СаО, % к массе свеклы	1,25	1,40	1,55	1,70	1,86	2,02	2,18	2,33	2,50

Определив оптимальное количество извести, расходуемое на дефекацию, находят необходимое количество известкового молока на дефекацию из соотношения

$$M_{\text{дф}} = 100 I_{\text{дф}} / C_{\text{н.м}}, \quad (71)$$

где $M_{\text{дф}}$ — расход известкового молока на дефекацию, % к массе свеклы; $I_{\text{дф}}$ — расход извести на дефекацию, % СаО к массе свеклы; $C_{\text{н.м}}$ — содержание СаО в известковом молоке, %.

Колебание расхода извести на дефекацию влияет не только на качество очистки сока, но и на проведение процесса сатурации.

В связи с тем что на сахарных заводах контроль за расходом извести ведут аналитическим путем, следует установить по фенолфталену оптимальную щелочность дефекованного сока. По-

следнюю устанавливают на основании расхода известкового молока, исходя из баланса щелочности продуктов на дефекации. С преддефекованным соком на дефекацию поступает CaO (в кг)

$$(A + B + M_{\text{прд}}) \frac{\text{Щ}_{\text{прд.с}}}{100d_{\text{прд.с}}},$$

где A — количество отобранного диффузионного сока, % к массе свеклы; B — количество возвращенного сока I сатурации (суспензии), % к массе свеклы; $\text{Щ}_{\text{прд.с}}$ — щелочность преддефекованного сока, определенная по фенолфталеину, % CaO к объему сока.

Для пересчета объемной доли CaO в соке, выраженной в процентах, в проценты к массе сока необходимо величину щелочности разделить на плотность сока. Так, для преддефекованного сока щелочность (в % к массе сока) $\text{Щ}_{\text{прд.с}} = \text{Щ}_{\text{прд.с}}/d_{\text{прд.с}}$.

На дефекации к этому количеству CaO добавляют оптимальное количество извести ($M_{\text{дф}}$), предназначенное для дефекации и равное $M_{\text{дф}}C_{\text{н.м}}/100$ кг.

Исходя из приведенного выше, можно записать баланс CaO

$$\begin{aligned} (A + B + M_{\text{прд}}) \frac{\text{Щ}_{\text{прд.с}}}{100d_{\text{прд.с}}} + \frac{M_{\text{дф}}C_{\text{н.м}}}{100} = \\ = (A + B + M_{\text{прд}} + M_{\text{дф}}) \frac{\text{Щ}_{\text{д.с}}}{d_{\text{д.с}}100}, \end{aligned}$$

откуда

$$\text{Щ}_{\text{д.с}} = \left[\frac{(A + B + M_{\text{прд}}) \text{Щ}_{\text{прд.с}} + M_{\text{дф}}C_{\text{н.м}}d_{\text{прд.с}}}{A + B + M_{\text{прд}} + M_{\text{дф}}} \right] \frac{d_{\text{д.с}}}{d_{\text{прд.с}}}, \quad (72)$$

где $\text{Щ}_{\text{д.с}}$ — щелочность дефекованного сока по фенолфталеину, % к объему сока.

§ 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО ЗНАЧЕНИЯ ЩЕЛОЧНОСТИ СОКА I САТУРАЦИИ

Щелочность (соответственно pH) сока I сатурации в значительной мере определяет его седиментационные и фильтрационные показатели, а также эффект адсорбции несахаров. С повышением щелочности сока I сатурации улучшается качество сока, но ухудшаются седиментационные и фильтрационные показатели. Поэтому оптимальной щелочностью сока I сатурации считается максимальная щелочность сока, при которой фильтрование протекает нормально.

Оптимальную щелочность устанавливают экспериментально непосредственно в производственных условиях. Для этого из контрольного ящика сатуратора отбирают пробы сока I сатурации и в них определяют щелочность по фенолфталеину, скорость осаждения по методике, изложенной в части I, и величину pH. При нормальной работе средняя скорость осаждения за 10 мин

равна 2—2,5 см/мин. Щелочность, при которой обеспечивается данная скорость осаждения, будет оптимальной с точки зрения работы отстойников. При определении оптимальной щелочности сока I сатурации следует определять не только седиментационные, но и фильтрационные показатели. Это обусловлено тем, что между этими показателями не существует строгой линейной зависимости. Поэтому в случае затруднений при фильтровании определяют фильтрационные показатели (скорость фильтрования и величину фильтрационного коэффициента) по методике, изложенной в части I.

§ 6. КОНТРОЛЬ РАСХОДА ИЗВЕСТИ, ДОБАВЛЯЕМОЙ НА ПРЕДДЕФЕКАЦИЮ, ДЕФЕКАЦИЮ И I САТУРАЦИЮ

Суммарное количество добавленной к сокам извести определяют на основании результатов анализа, исходя из баланса щелочности.

Пусть имеем: A — количество отобранного диффузионного сока, %; B — количество нефильтрованного сока I сатурации, возвращаемого на преддефекацию, %; $Щ_{нф.сI}$ — щелочность нефильтрованного сока I сатурации, определенная по метиловому оранжевому или смешанному индикатору, % CaO к объему сока; $d_{сI}$ — плотность сока I сатурации, г/см³; $C_{и.м}$ — содержание CaO в известковом молоке, %.

Обозначим через x количество добавленной извести (в % к массе свеклы) и составим баланс щелочности:

$$\left(A + B + \frac{x \cdot 100}{C_{и.м}}\right) \frac{Щ_{нф.сI}}{100d_{сI}} = B \frac{Щ_{нф.сI}}{100d_{сI}} + x;$$

$$x = \frac{AЩ_{нф.сI}C_{и.м}}{100(C_{и.м}d_{сI} - Щ_{нф.сI})}. \quad (73)$$

Если на преддефекацию возвращается сгущенная суспензия, то количество добавленной извести (в % к массе свеклы)

$$x = \frac{(A + B + 10)Щ_{нф.сI}}{100d_{сI}} - \frac{BЩ_{в.с}}{100d_{в.с}}, \quad (74)$$

где $Щ_{в.с}$ — щелочность возвращаемой сгущенной суспензии по метиловому оранжевому (или смешанному индикатору), % CaO к его объему; B — количество возвращаемой на преддефекацию суспензии, % к массе свеклы; $d_{в.с}$ — плотность возвращаемой сгущенной суспензии, г/см³.

Количество возвращаемой на преддефекацию суспензии (в % к массе свеклы)

$$B = \frac{A(Щ_{прд.с} - Щ_{прд.с}^{\Phi})}{Щ_{в.с} - Щ_{прд.с}}, \quad (75)$$

где $Щ_{прд.с}$ — щелочность преддефекованного сока по смешанному индикатору (или метиловому оранжевому), % CaO к его объему; $Щ_{прд.с}^{\Phi}$ — щелочность преддефекованного сока по фенолфталеину, % CaO к его объему.

§ 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ рН И ЩЕЛОЧНОСТИ СОКА II САТУРАЦИИ

Одним из важнейших показателей качества сока II сатурации является содержание в нем солей кальция, которое зависит от щелочности. Щелочность сока II сатурации (или рН), при которой в нем содержится минимум солей кальция, считается оптимальной.

Оптимальная щелочность (рН) сока II сатурации зависит от качества перерабатываемой свеклы. В соответствии с Инструкцией по химико-техническому контролю оптимальную щелочность сока II сатурации и рН определяют не реже одного раза в пятидневку. Для определения оптимальных щелочности и рН применяют прямой, упрощенный и расчетный методы.

Прямой метод, или метод постепенного сатурирования. Для определения отбирают 1 л фильтрованного сока I сатурации. стакан с соком помещают на водяную баню температурой 80—85°C и сок сатируют до разных щелочностей. В процессе сатурации отбирают 6—8 проб, которые фильтруют, и в фильтрате определяют pH_{20} , pH_{80} , щелочность по фенолфталеину и содержание солей кальция комплексометрическим методом. На основании полученных данных строят график зависимости содержания солей кальция от щелочности или рН. Из него находят щелочность или рН, соответствующую минимальному содержанию солей кальция в соке I сатурации. Найденная щелочность или рН и будут оптимальными.

Упрощенный, или экспресс-метод. В стеклянный стакан вместимостью 500 см³ помещают не менее 300 см³ фильтрованного сока I сатурации, добавляют фенолфталеин и пробу сатируют до обесцвечивания, т. е. до рН 8,3. Затем отбирают 100 см³ отсатурированной пробы и кипятят ее в течение 5 мин в колбе с обратным холодильником для разложения гидрокарбонатов, образовавшихся при пересатурировании. После этого пробу фильтруют, охлаждают до 20°C, определяют щелочность (или рН), которая и будет оптимальной.

Проверка этих двух методов показала, что они дают хорошую сходимость результатов (разница между обоими методами не превышает 1,2%).

За рубежом широкое распространение получило определение так называемой эффективной щелочности ($\text{Щ}_{\text{эф}}$). Согласно исследованиям Бригеля-Мюллера и Брюниха-Ольсена эффективная щелочность ближе к оптимальной щелочности, она хорошо коррелирует с минимальным содержанием солей кальция в соке и одновременно является показателем степени возможного удаления солей кальция. Для определения эффективной щелочности титрованием (с помощью рН-метра) до рН 9,25 находят щелочность фильтрованного сока (в г СаО/100 см³)

и комплексометрически — содержание солей кальция (в г $\text{CaO}/100 \text{ см}^3$), а затем из первой величины вычитают вторую.

Исходя из величины эффективной щелочности, можно рассчитать количество соды, которое необходимо добавить на II сатурацию в том случае, если эффективная щелочность ниже 0,005%. Так, на сахарных заводах ПНР для расчета количества добавляемой соды применяют уравнение (33).

Сатурирование сока II сатурации до оптимальной щелочности (или pH), соответствующей минимальному содержанию солей кальция, проводят при переработке кондиционной свеклы с нормальной натуральной щелочностью.

Расчетный метод. В последние годы из-за увеличения количества вносимых в почву азотных удобрений, а также при переработке порченной свеклы минимуму солей кальция в соках соответствуют низкие значения pH и натуральной щелочности, что приводит к интенсификации реакций разложения сахарозы и дополнительным потерям сахара. Поэтому при переработке свеклы с низкой натуральной щелочностью и пониженного технологического качества оптимальная щелочность и pH сока II сатурации следует устанавливать не только с учетом содержания солей кальция, но и допустимых значений pH сока с точки зрения разложения сахарозы в процессе выпаривания сока и уваривания утфелей. В таких случаях определение оптимального значения pH сока II сатурации проводят еще и расчетным путем с учетом оптимального значения pH сиропа. При определении оптимального значения pH_{20} сока II сатурации ($\text{pH}_{20}^{\text{II}}$) расчетным путем его вычисляют с учетом снижения pH в процессе сульфитации и выпаривания по уравнению

$$\text{pH}_{20}^{\text{II}} = \text{pH}_{20}^{\text{св}} + \text{pH}^{\text{с}} + \text{pH}^{\text{в}}, \quad (76)$$

где $\text{pH}_{20}^{\text{св}}$ — значение pH_{20} сиропа после выпарной установки; $\text{pH}^{\text{с}}$ — величина снижения pH сока при сульфитации до заданного (0,002—0,003% SO_2) содержания свободных сульфитов (обычно $\Delta \text{pH}^{\text{с}}$ колеблется в пределах 0,5—0,7); $\text{pH}^{\text{в}}$ — величина снижения pH на выпарной установке в результате образования кислых продуктов за счет превращения химических соединений, содержащихся в соке.

Найденное расчетным путем значение $\text{pH}_{20}^{\text{II}}$ сравнивают со значением pH_{20} , определенным методом постепенного сатурирования или экспресс-методом. При этом, если минимальное содержание солей кальция в соке II сатурации наблюдается при значении pH, меньшем определенного по формуле (76), то на II сатурацию следует добавлять соду или тринатрийфосфат. В подобных случаях ВНИИСПом рекомендуется к нефильтрованному соку II сатурации в контрольный ящик сатуратора или в сборник-мешалку нефильтрованного сока II сатурации непрерывно добавлять тринатрийфосфат или смесь тринатрийфосфа-

та с кальцинированной содой в соотношении 2 : 1 в таком количестве, которое обеспечивает получение фильтрованного сока II сатурации с оптимальным pH_{20}^{II} ($\pm 0,1$ ед.).

§ 8. КОНТРОЛЬ КОЛИЧЕСТВА ИЗВЕСТИ, ДОБАВЛЯЕМОЙ НА II САТУРАЦИЮ

Для улучшения качественных показателей и фильтрационной способности сока II сатурации перед II сатурацией проводят дефекацию с добавлением на нее 0,4—0,5% СаО или извести непосредственно в аппарат II сатурации.

Контроль расхода извести на II сатурацию осуществляют на основании определения щелочности фильтрованного сока I сатурации по фенолфталеину ($Ш_{фI}$) и общего содержания извести (в пересчете на СаО) в нефильтованном соке II сатурации по смешанному или метиловому оранжевому индикатору ($C_{нфII}$). Количество извести x , добавленной на II сатурацию (в % к массе свеклы), находят из баланса извести, поступающей в виде СаО на II сатурацию и на выходе из нее. Обозначив количество сока I сатурации через A_1 (в % к массе свеклы) и его плотность через d_1 , а количество и плотность сока II сатурации — соответственно через A_2 и d_2 , запишем уравнение баланса щелочности на II сатурации в следующем виде:

$$\frac{A_1 Ш_{фI}}{d_1 \cdot 100} + x = \frac{A_2 C_{нфII}}{d_2 \cdot 100},$$

откуда

$$x = \left(\frac{A_2 C_{нфII}}{d_2} - \frac{A_1 Ш_{фI}}{d_1} \right) 100. \quad (77)$$

§ 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО ЗНАЧЕНИЯ pH_{20} ПРИ СУЛЬФИТАЦИИ СОКА

Оптимальный технологический режим II сатурации, сульфитации сока и сиропа с клеровкой по величине pH разрабатывается исходя из условия, что значение pH продуктов на выпарной установке и в продуктовом отделении сахарного завода при температуре процесса должно соответствовать pH_{20} 6,8—7,2. При более низких значениях pH происходит интенсивное разложение сахарозы, обуславливающее увеличение неучтенных потерь, накопление редуцирующих веществ, понижающих термоустойчивость очищенного сока, клеровки и оттеков.

В процессе сгущения сульфитированного сока происходит уменьшение значения pH . Это необходимо учитывать при определении оптимального значения pH сульфитированного сока, поступающего на выпарную установку. С учетом указанного оптимальное значение pH_{20} сульфитированного сока рассчитывают,

исходя из оптимального значения рН сиропа после выпарной установки по уравнению

$$pH_{20}^{c,c} = pH_{20}^{c,b} + pH^b, \quad (78)$$

где $pH_{20}^{c,b}$ — оптимальное значение рН₂₀ сиропа после выпарной установки (находят расчетным путем по методике, изложенной выше); pH^b — величина уменьшения рН на выпарной установке (обычно она равна 0,3—0,5 ед.).

§ 10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО ЗНАЧЕНИЯ рН ПРИ СУЛЬФИТАЦИИ СИРОПА С КЛЕРОВКОЙ

На уваривание утфеля I кристаллизации поступает сироп с клеровкой после сульфитации. При этом величина рН₂₀ сульфитированной смеси должна быть такой, чтобы при температуре уваривания утфеля I кристаллизации реакция его среды была нейтральной.

Оптимальное значение рН₂₀ сульфитированного сиропа с клеровкой

$$pH_2^{ck} = 7 + [K_1^0 (pH_{20}^{ck} - 7) + K_2^0] (t - 20), \quad (79)$$

где K_1^0 , K_2^0 — коэффициенты, определяемые для сульфитированного сиропа экспериментально на основании зависимости температурного коэффициента от рН₂₀ сиропа; t — температура уваривания утфеля I кристаллизации в вакуум-аппарате, °С.

Величина рН продуктов сахарного производства с повышением температуры уменьшается. Степень уменьшения величины рН раствора при нагревании на 1°С характеризуется температурным коэффициентом (ΔpH). Для определения зависимости температурного коэффициента от величины рН₂₀ три — пять проб сиропа с клеровкой сульфитируют до разных значений рН₂₀, например: 8,6; 8,4; 8,0; 7,5 и 7,1. В этих пробах с помощью лабораторного рН-метра определяют величины рН при двух значениях температуры, например при 35 и 75°С. На основании полученных данных для каждой пробы находят ΔpH из соотношения

$$\Delta pH = (\Delta pH_{t_1} - \Delta pH_{t_2}) / (t_2 - t_1).$$

Найденные значения ΔpH откладывают по оси ординат, а соответствующие значения рН₂₀ сульфитированных проб — по оси абсцисс. Получаемая на графике прямая линия (с некоторой степенью усреднения) описывается уравнением

$$\Delta pH = K_1^0 (pH_{20} - 7) + K_2^0, \quad (80)$$

где K_1^0 — коэффициент, равный tg угла наклона прямой к абсциссе; K_2^0 — коэффициент, равный участку на ординате, отсекаемому прямой.

§ 11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО ЗНАЧЕНИЯ pH_{20} СИРОПА ПОСЛЕ ВЫПАРНОЙ УСТАНОВКИ

Определив оптимальное значение $pH_{20}^{СК}$ сульфитированного сиропа с клеровкой, находят значение pH , которое должен иметь сироп после выпарной установки:

$$pH_{20}^{СВ} = pH_{20}^{СК} + \Delta pH_{20}^С, \quad (81)$$

где $\Delta pH_{20}^С$ — снижение pH сиропа в процессе сульфитации до 0,001—0,003% SO_2 . Обычно $\Delta pH_{20}^С$ составляет 0,6—0,8 ед.

Глава 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ И КОНТРОЛЬ ПАРАМЕТРОВ ОПТИМАЛЬНОГО РЕЖИМА ИСТОЩЕНИЯ МЕЛАССЫ

Эффективность работы продуктивного отделения сахарного завода в значительной степени зависит от степени истощения мелассы, т. е. от чистоты получаемой на заводе мелассы. Важнейшими параметрами, определяющими степень истощения мелассы, являются чистота и концентрация сухих веществ нормальной мелассы и оптимальная конечная температура кристаллизации и центрифугирования утфеля последней кристаллизации.

§ 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСТОТЫ НОРМАЛЬНОЙ МЕЛАССЫ

В мелассе содержится сахара 2—2,5% к массе свеклы, что составляет примерно 70% всех потерь его в производстве. Снижение чистоты мелассы на 1% уменьшает содержание сахара в ней примерно на 0,1% к массе свеклы.

Чистота мелассы, получаемой на заводе, значительно зависит от режима кристаллизации и центрифугирования утфеля последней кристаллизации. Контроль за степенью истощения мелассы проводят методом П. М. Силина по чистоте нормальной мелассы. Нормальной мелассой называют такую мелассу, которая является насыщенным раствором с концентрацией сухих веществ, соответствующей вязкости 7,1 Па·с (для быстроходных центрифуг) при температуре центрифугирования 40°C. Следует иметь в виду, что нормальная меласса не является предельно истощенной. При увеличении содержания сухих веществ в мелассе можно получить мелассу с более низким значением чистоты, чем в нормальной мелассе. Если чистота получаемой на заводе мелассы равна или ниже чистоты нормальной мелассы, это свидетельствует о хорошей работе продуктового отделения. При определении чистоты нормальной мелассы пробу ее доводят до насыщения. Для этого нагретую пробу мелассы смешивают с кристаллами сахара и затем перемешивают при постоянной температуре

(обычно 40°C). Перемешивание проводят в течение времени, достаточного для того, чтобы избыточный сахар (если проба мелассы является пересыщенным раствором) успел выкристаллизоваться или произошло насыщение мелассы (если проба мелассы является ненасыщенным раствором) за счет растворения части кристаллического сахара.

Чтобы определить чистоту насыщенной ($Ч_{\text{нас}}$) мелассы, вначале необходимо экспериментально найти зависимость $Ч_{\text{нас}}$ от концентрации сухих веществ насыщенной мелассы ($СВ_{\text{нас}}$). С этой целью насыщению подвергают три пробы мелассы с разным содержанием сухих веществ. Для этого порцию мелассы 400—450 г выпаривают в большой фарфоровой чашке на водяной бане при непрерывном перемешивании до содержания сухих веществ приблизительно 84% (рефрактометрически без разбавления). Сгущенную пробу делят на три порции примерно по 100 г каждая. Одну из них оставляют без изменения, другую разбавляют дистиллированной водой до содержания сухих веществ 82%, а третью — до 80% (рефрактометрически без разбавления).

Количество воды, необходимое для разбавления пробы мелассы, определяют из баланса сухих веществ мелассы до и после ее разбавления:

$$\frac{МСВ_1}{100} = \frac{(М + X)СВ_2}{100},$$

откуда

$$X = M(СВ_1 - СВ_2)/СВ_2, \quad (82)$$

где X — количество добавляемой воды, г; M — навеска неразбавленной мелассы, г; $СВ_1$ — концентрация сухих веществ в неразбавленной мелассе, %; $СВ_2$ — концентрация сухих веществ в разбавленной мелассе, %.

Каждую из проб помещают в сосуд для истощения, прибавляют 45 г сахара-песка, прошедшего через сито с отверстиями диаметром 0,5 мм и задержанного ситом с отверстиями диаметром 0,2 мм. Сосуд герметически закрывают и проводят кристаллизацию в течение 3 сут при температуре 40°C. За это время происходит насыщение проб мелассы¹.

Насыщенный межкристальный оттек отделяют на центрифуге с патроном, имеющим ситчатое дно, и анализируют. Содержание сухих веществ ($СВ_{\text{нас}}$) определяют путем рефрактометрирования раствора, разбавленного водой в соотношении 1 : 1, содержание сахара — поляриметрическим методом, используя 13 г этого раствора в колбе вместимостью 50 см³ и выполняя все операции, описанные при анализе мелассы. Значения $Ч_{\text{нас}}$ рассчитывают и

¹ В КНИИППе КТИППе разработаны приборы для ускоренного определения чистоты нормальной мелассы.

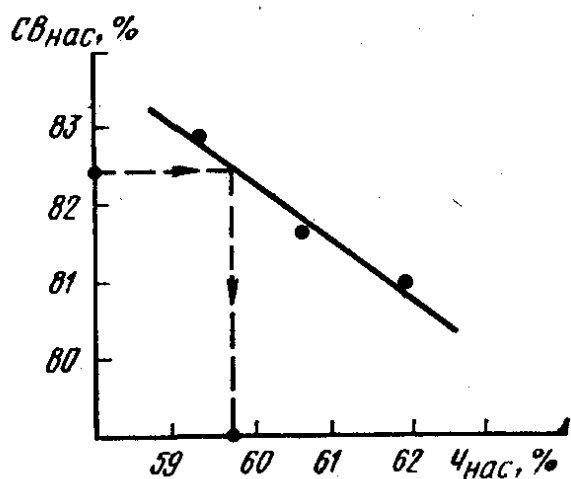


Рис. 56. Определение чистоты нормальной мелассы

наносят на график (рис. 56), получая зависимость между содержанием сухих веществ в насыщенной мелассе и ее чистотой.

По этому графику находят и чистоту нормальной мелассы ($Ч_n$). Однако прежде необходимо определить «нормальные» сухие вещества исследуемой мелассы ($СВ_n$), т. е. соответствующие вязкости 7,1 Па·с при 40 °С. Их находят по номограмме П. М. Силина (см. рис. 44), используя данные измерения вязкости од-

ной из проб мелассы после ее насыщения. Если пробы насыщенной мелассы недостаточно для измерения вязкости, можно определить вязкость пробы заводской мелассы с известной концентрацией сухих веществ. Разница в величинах вязкости в обоих случаях весьма незначительна, так как заводские мелассы близки к насыщению. При измерении вязкости меласс следует соблюдать условия, изложенные в части II. Затем по графику рис. 56 находят величину $Ч_n$, соответствующую $СВ_n$.

Величину $СВ_n$ меласс часто считают равной 82% и, исходя из этого, находят величину $Ч_n$. Однако это не совсем верно, так как величина $СВ_n = 82\%$ была принята П. М. Силиным как усредненная. В действительности же она зависит от состава получаемой мелассы и изменяется даже для одного и того же завода в течение производственного сезона.

§ 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ КОНЕЧНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЯ УТФЕЛЯ ПОСЛЕДНЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Чистота меласс зависит от концентрации сухих веществ и величины коэффициента насыщения ($K_{нас}$). Для снижения чистоты мелассы нужно увеличивать содержание в ней сухих веществ, т. е. заканчивать кристаллизацию и отделять мелассу на центрифуге при возможно более высоком содержании сухих веществ. Однако чрезмерно повышать содержание сухих веществ нельзя, так как это обуславливает повышение вязкости. Повышение температуры центрифугирования способствует снижению вязкости и повышению содержания сухих веществ, но также приводит к увеличению растворимости сахара в воде. Кроме того, с изменением содержания сухих веществ меняется концентрация несахара в воде (нсах/вода), а следовательно, и величина $K_{нас}$, которая зависит от качественного состава несахаров меласс. Поэтому характер зависимости $K_{нас} = f(\text{нсах/вода})$ оказывает определен-

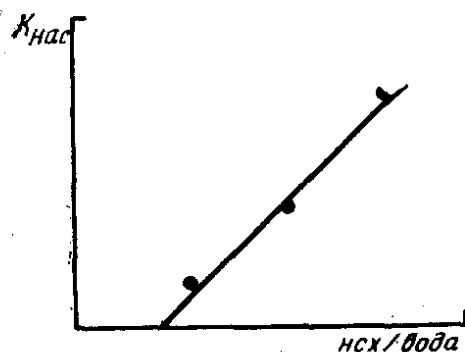


Рис. 57. Зависимость $K_{\text{нас}}$ от отношения нсх/вода

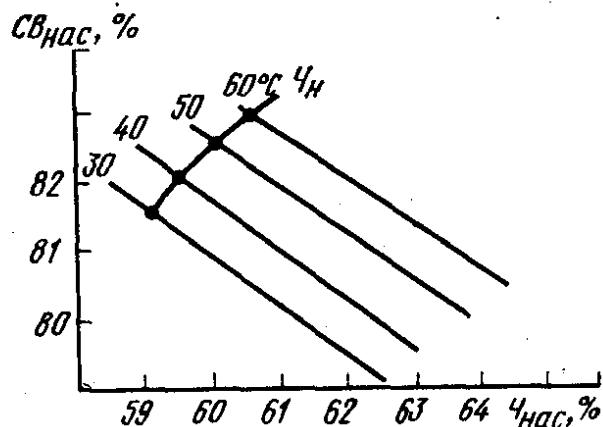


Рис. 58. Определение оптимальной температуры центрифугирования утфеля последней кристаллизации

ное влияние на величину \mathcal{C}_n . М. И. Даишевым установлено, что величины \mathcal{C}_n мелассы зависят от температуры охлаждения и центрифугирования утфеля. Температура, при которой величина \mathcal{C}_n минимальна, является оптимальной для центрифугирования утфеля. Правильное установление оптимальной температуры охлаждения утфеля последней кристаллизации и температуры его центрифугирования является важным мероприятием для снижения содержания сахара в мелассе.

Оптимальную температуру охлаждения и центрифугирования утфеля последней кристаллизации определяют по методике М. И. Даишева. Она базируется на экспериментально установленном положении о том, что функция $K_{\text{нас}} = f(\text{нсх/вода})$ для меласс в интервале температур 30—70°C не зависит от температуры. Зависимость $K_{\text{нас}} = f(\text{нсх/вода})$ получают расчетным путем на основании данных анализа проб насыщенных меласс, используя соотношения:

$$\text{нсх/вода} = \frac{CB_{\text{нас}} - CX_{\text{нас}}}{100 - CB_{\text{нас}}};$$

$$K_{\text{нас}} = CX_{\text{нас}} / (100 - CB_{\text{нас}}) H_0,$$

где H_0 — растворимость сахарозы в чистой воде при температуре насыщения проб меласс, г/г.

Полученные результаты наносят на график (рис. 57), откладывая по оси ординат величину $K_{\text{нас}}$, а по оси абсцисс — отношение $\text{нсх/вода} = A$, получая прямую. Используя эту зависимость, рассчитывают параметры насыщенной мелассы ($CB_{\text{нас}}$, $CX_{\text{нас}}$, $\mathcal{C}_{\text{нас}}$) при разных температурах по формулам:

$$CX_{\text{нас}} = \frac{H_t K_{\text{нас}} \cdot 100}{H_t K_{\text{нас}} + A + 1}, \quad (83)$$

$$CB_{\text{нас}} = \frac{(H_t K_{\text{нас}} + A) 100}{H_t K_{\text{нас}} + A + 1}; \quad (84)$$

$$\chi_{\text{нас}} = \frac{H_t K_{\text{нас}}}{H_t K_{\text{нас}} + A}, \quad (85)$$

где H_t — растворимость сахарозы при данной температуре, г/г (равна $SX_{\text{нас}}/100 - CB_{\text{нас}}$).

На основании рассчитанных данных строят график зависимости $\chi_{\text{нас}}$ мелассы от $CB_{\text{нас}}$ при разных температурах, получая серию параллельных прямых (рис. 58).

Затем по номограмме П. М. Силина находят (как и при 40°C) содержание сухих веществ в нормальной мелассе при разных значениях температуры. По этим данным на рис. 58 находят величины $\chi_{\text{нас}}$ при разных температурах. Из этого же рисунка определяют минимальную $\chi_{\text{нас}}$ и соответствующую ей оптимальную температуру центрифугирования утфеля последней кристаллизации.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1. Истинная плотность (d_{40}^{20}) чистых растворов сахарозы в зависимости от ее содержания

Содержание сахарозы, % к массе раствора	Десятые доли процента									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	1,03814	1,03856	1,03897	1,03938	1,03980	1,04021	1,04063	1,04104	1,04146	1,04187
11	1,04229	1,04270	1,04312	1,04354	1,04395	1,04437	1,04479	1,04521	1,04562	1,04604
12	1,04646	1,04688	1,04730	1,04772	1,04814	1,04856	1,04898	1,04940	1,04982	1,05024
13	1,05066	1,05109	1,05151	1,05193	1,05236	1,05278	1,05320	1,05363	1,05405	1,05447
14	1,05490	1,05532	1,05575	1,05618	1,05660	1,05703	1,05746	1,05788	1,05831	1,05874
15	1,05916	1,05959	1,06002	1,06045	1,06088	1,06131	1,06174	1,06217	1,06260	1,06303
16	1,06346	1,06389	1,06432	1,06476	1,06519	1,06562	1,06605	1,06649	1,06692	1,06735
17	1,06779	1,06822	1,06866	1,06909	1,06953	1,06996	1,07040	1,07084	1,07127	1,07171
18	1,07215	1,07258	1,07302	1,07346	1,07390	1,07434	1,07478	1,07522	1,07566	1,07610
19	1,07654	1,07698	1,07742	1,07786	1,07830	1,07874	1,07919	1,07963	1,08007	1,08052
20	1,08096	1,08140	1,08185	1,08229	1,08274	1,08318	1,08363	1,08407	1,08452	1,08497
21	1,08541	1,08586	1,08631	1,08676	1,08720	1,08765	1,08810	1,08855	1,08900	1,08945
22	1,08990	1,09035	1,09080	1,09125	1,09170	1,09216	1,09261	1,09306	1,09351	1,09397
23	1,09442	1,09487	1,09533	1,09578	1,09624	1,09669	1,09715	1,09760	1,09806	1,09851
24	1,09897	1,09943	1,09989	1,10034	1,10080	1,10126	1,10172	1,10218	1,10264	1,10310
25	1,10356	1,10402	1,10448	1,10494	1,10540	1,10586	1,10632	1,10679	1,10725	1,10771
26	1,10818	1,10864	1,10910	1,10957	1,11003	1,11050	1,11096	1,11143	1,11189	1,11236
27	1,11283	1,11329	1,11386	1,11423	1,11470	1,11517	1,11564	1,11610	1,11657	1,11704
28	1,11751	1,11798	1,11845	1,11892	1,11939	1,11987	1,12034	1,12081	1,12128	1,12176
29	1,12223	1,12271	1,12318	1,12365	1,12413	1,12460	1,12508	1,12556	1,12603	1,12651
30	1,12698	1,12746	1,12794	1,12842	1,12890	1,12937	1,12985	1,13033	1,13081	1,13129
31	1,13177	1,13225	1,13274	1,13322	1,13370	1,13418	1,13466	1,13515	1,13563	1,13611
32	1,13660	1,13708	1,13756	1,13805	1,13853	1,13902	1,13951	1,13999	1,14048	1,14097
33	1,14145	1,14194	1,14243	1,14292	1,14341	1,14389	1,14438	1,14487	1,14536	1,14585
34	1,14635	1,14684	1,14733	1,14782	1,14831	1,14880	1,14930	1,14979	1,15029	1,15078
35	1,15128	1,15177	1,15226	1,15276	1,15326	1,15375	1,15425	1,15475	1,15524	1,15574

Содержание сахарозы, % к массе раствора	Десятые доли процента									
	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
36	1,15624	1,15674	1,15723	1,15778	1,15823	1,15873	1,15923	1,15973	1,16023	1,16073
37	1,16124	1,16174	1,16224	1,16274	1,16324	1,16375	1,16425	1,16476	1,16526	1,16576
38	1,16627	1,16677	1,16728	1,16779	1,16829	1,16880	1,16931	1,16982	1,17032	1,17083
39	1,17134	1,17185	1,17236	1,17287	1,17338	1,17389	1,17440	1,17491	1,17542	1,17594
40	1,17645	1,17696	1,17747	1,17799	1,17850	1,17901	1,17953	1,18004	1,18056	1,18108
41	1,18159	1,18211	1,18262	1,18314	1,18366	1,18418	1,18470	1,18521	1,18573	1,18625
42	1,18677	1,18729	1,18781	1,18834	1,18886	1,18938	1,18990	1,19042	1,19095	1,19147
43	1,19199	1,19252	1,19304	1,19356	1,19409	1,19462	1,19514	1,19567	1,19619	1,19672
44	1,19725	1,19778	1,19830	1,19883	1,19936	1,19989	1,20042	1,20095	1,20148	1,20201
45	1,20254	1,20307	1,20360	1,20414	1,20467	1,20520	1,20573	1,20627	1,20680	1,20734
46	1,20787	1,20840	1,20894	1,20948	1,21001	1,21055	1,21109	1,21162	1,21216	1,21270
47	1,21324	1,21378	1,21432	1,21486	1,21540	1,21594	1,21648	1,21702	1,21756	1,21810
48	1,21864	1,21918	1,21973	1,22027	1,22082	1,22136	1,22190	1,22245	1,22299	1,22354
49	1,22409	1,22463	1,22518	1,22573	1,22627	1,22682	1,22737	1,22792	1,22847	1,22902
50	1,22957	1,23012	1,23067	1,23122	1,23177	1,23232	1,23287	1,23343	1,23398	1,23453
51	1,23508	1,23564	1,23619	1,23675	1,23730	1,23786	1,23841	1,23898	1,23953	1,24008
52	1,24064	1,24120	1,24176	1,24231	1,24287	1,24343	1,24399	1,24455	1,24511	1,24567
53	1,24623	1,24680	1,24736	1,24792	1,24848	1,24905	1,24961	1,25017	1,25074	1,25130
54	1,25187	1,25243	1,25300	1,25356	1,25413	1,25470	1,25526	1,25583	1,25640	1,25697
55	1,25753	1,25810	1,25867	1,25924	1,25981	1,26038	1,26096	1,26153	1,26210	1,26267
56	1,26324	1,26382	1,26439	1,26496	1,26554	1,26611	1,26669	1,26726	1,26784	1,26841
57	1,26899	1,26956	1,27014	1,27072	1,27130	1,27188	1,27246	1,27304	1,27361	1,27419
58	1,27477	1,27535	1,27594	1,27652	1,27710	1,27768	1,27826	1,27884	1,27943	1,28001
59	1,28060	1,28118	1,28176	1,28235	1,28293	1,28352	1,28411	1,28469	1,28528	1,28587
60	1,28646	1,28704	1,28763	1,28822	1,28881	1,28940	1,28999	1,29058	1,29117	1,29176

Приложение 2. Видимая плотность (d_{20}^{20}) чистых растворов сахарозы в зависимости от ее содержания

Содержание сахарозы, % к массе раствора	Десятые доли процента									
	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
10	1,04003	1,04044	1,04086	1,04127	1,04169	1,04210	1,04252	1,04293	1,04335	1,04377
11	1,04418	1,04460	1,04502	1,04544	1,04585	1,04627	1,04669	1,04711	1,04753	1,04795
12	1,04837	1,04879	1,04921	1,04963	1,05005	1,05047	1,05090	1,05132	1,05174	1,05216
13	1,05259	1,05301	1,05343	1,05386	1,05428	1,05470	1,05513	1,05556	1,05598	1,05641
14	1,05683	1,05726	1,05769	1,05811	1,05854	1,05897	1,05940	1,05982	1,06028	1,06068
15	1,06111	1,06154	1,06197	1,06240	1,06283	1,06326	1,06369	1,06412	1,06455	1,06499
16	1,06542	1,06585	1,06629	1,06672	1,06715	1,06759	1,06802	1,06845	1,06889	1,06933
17	1,06976	1,07020	1,07076	1,07107	1,07151	1,07194	1,07238	1,07282	1,07325	1,07369
18	1,07413	1,07457	1,07501	1,07545	1,07589	1,07633	1,07677	1,07721	1,07765	1,07809
19	1,07853	1,07898	1,07942	1,07986	1,08030	1,08075	1,08119	1,08164	1,08208	1,08252
20	1,08297	1,08342	1,08386	1,08431	1,08475	1,08520	1,08565	1,08609	1,08654	1,08699
21	1,08744	1,08789	1,08834	1,08879	1,08923	1,08968	1,09013	1,09058	1,09103	1,09149
22	1,09194	1,09239	1,09284	1,09329	1,09375	1,09420	1,09465	1,09511	1,09556	1,09602
23	1,09642	1,09693	1,09738	1,09784	1,09829	1,09875	1,09921	1,09966	1,10012	1,10058
24	1,10104	1,10149	1,10195	1,10214	1,10287	1,10333	1,10379	1,10425	1,10471	1,10517
25	1,10564	1,10610	1,10656	1,10702	1,10748	1,10795	1,10841	1,10887	1,10934	1,10980
26	1,11027	1,11073	1,11120	1,11166	1,11213	1,11260	1,11306	1,11353	1,11400	1,11447
27	1,11493	1,11540	1,11587	1,11634	1,11681	1,11728	1,11775	1,11822	1,11869	1,11916
28	1,11963	1,12010	1,12058	1,12105	1,12152	1,12199	1,12247	1,12294	1,12341	1,12389
29	1,12436	1,12484	1,12532	1,12579	1,12627	1,12674	1,12722	1,12770	1,12817	1,12865
30	1,12913	1,12961	1,13009	1,13057	1,13105	1,13153	1,13201	1,13249	1,13297	1,13345
31	1,13394	1,13442	1,13490	1,13538	1,13587	1,13635	1,13683	1,13732	1,13780	1,13829
32	1,13877	1,13926	1,13974	1,14023	1,14072	1,14120	1,14169	1,14218	1,14267	1,14316
33	1,14364	1,14413	1,14462	1,14511	1,14560	1,14609	1,14658	1,14708	1,14757	1,14806
34	1,14855	1,14904	1,14954	1,15003	1,15052	1,15102	1,15151	1,15201	1,15250	1,15300
35	1,15350	1,15399	1,15449	1,15498	1,15548	1,15598	1,15648	1,15698	1,15747	1,15797
36	1,15847	1,15897	1,15947	1,15997	1,16047	1,16098	1,16148	1,16198	1,16248	1,16298
37	1,16349	1,16399	1,16449	1,16500	1,16550	1,16601	1,16651	1,16702	1,16752	1,16803
38	1,16853	1,16904	1,16955	1,17006	1,17056	1,17107	1,17158	1,17209	1,17260	1,17311
39	1,17362	1,17413	1,17464	1,17515	1,17566	1,17618	1,17669	1,17720	1,17772	1,17823

Содержание сахарозы, % к массе раствора	Десятичные доли процента									
	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
40	1,17874	1,17926	1,17977	1,18029	1,18080	1,18132	1,18183	1,18235	1,18287	1,18339
41	1,18390	1,18442	1,18494	1,18546	1,18598	1,18650	1,18702	1,18754	1,18806	1,18858
42	1,18910	1,18962	1,19014	1,19062	1,19119	1,19177	1,19224	1,19276	1,19329	1,19381
43	1,19434	1,19486	1,19539	1,19591	1,19644	1,19697	1,19749	1,19802	1,19855	1,19908
44	1,19961	1,20013	1,20066	1,20119	1,20172	1,20226	1,20279	1,20332	1,20385	1,20438
45	1,20491	1,20545	1,20598	1,20651	1,20705	1,20758	1,20812	1,20865	1,20919	1,20972
46	1,21026	1,21080	1,21133	1,21187	1,21241	1,21295	1,21349	1,21402	1,21456	1,21510
47	1,21564	1,21618	1,21673	1,21727	1,21781	1,21835	1,21889	1,21943	1,21998	1,22052
48	1,22106	1,22161	1,22215	1,22270	1,22324	1,22379	1,22413	1,22488	1,22543	1,22598
49	1,22652	1,22707	1,22762	1,22817	1,22872	1,22927	1,22982	1,23037	1,23092	1,23147
50	1,23202	1,23257	1,23313	1,23368	1,23423	1,23478	1,23534	1,23589	1,23645	1,23700
51	1,23756	1,23811	1,23867	1,23922	1,23978	1,24034	1,24089	1,24145	1,24201	1,24275
52	1,24313	1,24369	1,24425	1,24481	1,24537	1,24593	1,24649	1,24705	1,24761	1,24818
53	1,24874	1,24930	1,24987	1,25043	1,25099	1,25156	1,25212	1,25269	1,25325	1,25382
54	1,25439	1,25495	1,25552	1,25609	1,25666	1,25723	1,25780	1,25836	1,25893	1,25950
55	1,26007	1,26064	1,26122	1,26179	1,26236	1,26293	1,26350	1,26408	1,26465	1,26522
56	1,26580	1,26637	1,26695	1,26752	1,26810	1,26868	1,26925	1,26983	1,27041	1,27098
57	1,27156	1,27214	1,27272	1,27330	1,27388	1,27446	1,27504	1,27562	1,27620	1,27678
58	1,27736	1,27794	1,27853	1,27911	1,27969	1,28028	1,28086	1,28145	1,28203	1,28262
59	1,28320	1,28379	1,28437	1,28497	1,28556	1,28614	1,28672	1,28731	1,28789	1,28849
60	1,28908	1,28966	1,29025	1,29084	1,29143	1,29203	1,29262	1,29321	1,29380	1,29439

Приложение 3. Плотность воды при разных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$	$q^*_{20}, \text{г}$	$t, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$	$q^*_{20}, \text{г}$	$t, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$	$q^*_{20}, \text{г}$
10	0,99973	998,39	17	0,99880	997,65	24	0,99732	996,39
11	0,99963	998,31	18	0,99862	997,51	25	0,99707	996,18
12	0,99952	998,23	19	0,99843	997,34	26	0,99681	995,94
13	0,99940	998,14	20	0,99823	997,18	27	0,99654	995,70
14	0,99927	998,04	21	0,99802	997,00	28	0,99626	995,45
15	0,99913	997,93	22	0,99780	996,80	29	0,99547	995,19
16	0,99897	997,80	23	0,99756	996,61	30	0,99567	994,92

Примечание. q^*_{20} — масса воды, занимающей при 20°C объем 1000 см^3 .

Приложение 4. Поправки к показаниям ареометра Брикса

Температура, $^\circ\text{C}$	Показания ареометра Брикса									
	0	5	10	12	14	16	18	20	25	30

От показаний ареометра Брикса отнять

15	0,20	0,21	0,24	0,25	0,26	0,26	0,27	0,28	0,30	0,31
16	0,16	0,18	0,19	0,20	0,21	0,22	0,22	0,23	0,24	0,25
17	0,12	0,13	0,15	0,15	0,16	0,16	0,17	0,17	0,18	0,19
18	0,08	0,09	0,10	0,10	0,11	0,11	0,11	0,12	0,12	0,13
19	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06	0,07
20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

К показанию ареометра Брикса прибавить

21	0,05	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,07
22	0,10	0,11	0,11	0,11	0,12	0,12	0,12	0,12	0,13	0,14
23	0,15	0,16	0,17	0,17	0,18	0,18	0,18	0,19	0,20	0,21
24	0,21	0,22	0,23	0,24	0,24	0,25	0,25	0,26	0,26	0,28
25	0,27	0,28	0,30	0,30	0,31	0,31	0,32	0,32	0,33	0,35

Продолжение

Температура, $^\circ\text{C}$	35	40	45	50	55	60	65	70
-------------------------------	----	----	----	----	----	----	----	----

От показаний ареометра Брикса отнять

15	0,33	0,35	0,36	0,37	0,37	0,38	0,38	0,39
16	0,27	0,28	0,29	0,29	0,30	0,30	0,31	0,31
17	0,20	0,21	0,22	0,22	0,22	0,23	0,23	0,23
18	0,13	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16
19	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

К показанию ареометра Брикса прибавить

21	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08
22	0,14	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16	0,16
23	0,22	0,22	0,22	0,23	0,23	0,23	0,24	0,24
24	0,29	0,30	0,30	0,30	0,31	0,31	0,32	0,32
25	0,36	0,37	0,38	0,38	0,39	0,39	0,40	0,40

Приложение 6. Перевод показаний прецизионного рефрактометра на содержание сухих веществ (по сахарозе), %

Отсчет по рефрактометру	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
0	0,00	0,04	0,07	0,11	0,14	0,18	0,21	0,25	0,28	0,32
1	0,35	0,39	0,42	0,46	0,49	0,53	0,56	0,60	0,63	0,66
2	0,70	0,73	0,77	0,80	0,84	0,87	0,90	0,94	0,91	1,00
3	1,04	1,07	1,11	1,14	1,18	1,21	1,24	1,28	1,31	1,35
4	1,38	1,42	1,45	1,49	1,52	1,56	1,59	1,63	1,66	1,70
5	1,73	1,76	1,80	1,83	1,87	1,90	1,93	1,97	2,00	2,03
6	2,07	2,10	2,14	2,17	2,21	2,24	2,27	2,31	2,34	2,38
7	2,41	2,44	2,48	2,51	2,55	2,58	2,61	2,65	2,68	2,72
8	2,75	2,78	2,82	2,85	2,89	2,92	2,95	2,99	3,02	3,06
9	3,09	3,12	3,16	3,19	3,23	3,26	3,29	3,33	3,36	3,40
10	3,43	3,46	3,50	3,53	3,57	3,60	3,63	3,67	3,70	3,74
11	3,77	3,80	3,84	3,87	3,91	3,94	3,97	4,01	4,04	4,08
12	4,11	4,14	4,18	4,21	4,24	4,27	4,31	4,34	4,37	4,41
13	4,44	4,46	4,51	4,54	4,57	4,61	4,64	4,67	4,70	4,74
14	4,77	4,80	4,84	4,87	4,91	4,94	4,97	5,01	5,04	5,08
15	5,11	5,14	5,18	5,21	5,24	5,28	5,31	5,34	5,37	5,41
16	5,44	5,47	5,51	5,54	5,57	5,61	5,64	5,67	5,70	6,73
17	5,77	5,80	5,83	5,87	5,90	5,93	5,96	5,99	6,03	6,06
18	6,09	6,12	6,16	6,19	6,22	6,26	6,29	6,32	6,35	6,39
19	6,42	6,45	6,48	6,52	6,55	6,58	6,61	6,64	6,68	6,71
20	6,74	6,77	6,81	6,84	6,87	6,91	6,94	6,97	7,00	7,04
21	7,07	7,10	7,14	7,17	7,20	7,24	7,27	7,30	7,33	7,37
22	7,40	7,43	7,47	7,50	7,53	7,56	7,60	7,63	7,66	7,70
23	7,73	7,75	7,79	7,83	7,86	7,89	7,92	7,95	7,99	8,02
24	8,05	8,08	8,11	8,15	8,18	8,21	8,24	8,27	8,31	8,34
25	8,37	8,40	8,43	8,47	8,50	8,53	8,56	8,59	8,63	8,66
26	8,69	8,72	8,75	8,78	8,81	8,85	8,88	8,91	8,94	8,97
27	9,00	9,03	9,06	9,09	9,12	9,16	9,19	9,22	9,25	9,28
28	9,31	9,34	9,37	9,41	9,44	9,47	9,51	9,53	9,57	9,60
29	9,63	9,66	9,66	9,72	9,76	9,79	9,82	9,85	9,88	9,91
30	9,94	9,97	10,00	10,03	10,06	10,10	10,13	10,16	10,19	10,22
31	10,25	10,28	10,31	10,34	10,37	10,41	10,44	10,47	10,50	10,53
32	10,56	10,59	10,62	10,65	10,68	10,72	10,75	10,78	10,81	10,84
33	10,87	10,90	10,93	10,96	10,99	11,03	11,06	11,09	11,12	11,15
34	11,18	11,21	11,24	11,27	11,30	11,34	11,37	11,40	11,43	11,46
35	11,49	11,52	11,55	11,58	11,61	11,65	11,68	11,72	11,74	11,77
36	11,80	11,83	11,86	11,89	11,92	11,96	11,99	12,02	12,05	12,08
37	12,11	12,14	12,17	12,20	12,23	12,26	12,29	12,32	12,35	12,38
38	12,41	12,44	12,47	12,50	12,53	12,57	12,60	12,63	12,66	12,69
39	12,72	12,75	12,78	12,81	12,84	12,87	12,90	12,93	12,96	12,99
40	13,02	13,05	13,08	13,11	13,14	13,17	13,20	13,23	13,26	13,29
41	13,32	13,35	13,38	13,41	13,44	13,47	13,50	13,53	13,56	13,59
42	13,62	13,65	13,68	13,71	13,74	13,77	13,80	13,83	13,86	13,89
43	13,92	13,95	13,98	14,01	14,04	14,08	14,11	14,14	14,17	14,20
44	14,23	14,26	14,29	14,32	14,35	14,38	14,40	14,43	14,46	14,49
45	14,52	14,55	14,58	14,61	14,64	14,67	14,70	14,73	14,76	14,79
46	14,82	14,85	14,88	14,91	14,94	14,97	15,50	15,03	15,06	15,09
47	15,12	15,15	15,18	15,21	15,24	15,27	15,20	15,32	15,35	15,38
48	15,41	15,44	15,47	15,50	15,53	15,56	15,59	15,62	15,65	15,68
49	15,71	15,74	15,77	15,80	15,83	15,86	15,88	15,91	15,94	15,97
50	16,00	16,03	16,06	16,09	16,12	16,15	16,17	16,20	16,23	16,26

Отсчет по рефрак- тометру	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
51	16,29	16,32	16,35	16,38	16,41	16,44	16,46	16,49	16,52	16,55
52	16,58	16,61	16,64	16,67	16,70	16,73	16,75	16,78	16,81	16,84
53	16,87	16,90	16,93	16,96	16,99	17,02	17,04	17,07	17,10	17,13
54	17,16	17,19	17,22	17,24	17,27	17,30	17,33	17,36	17,38	17,41
55	17,44	17,47	17,50	17,53	17,56	17,59	17,61	17,64	17,67	17,70
56	17,73	17,76	17,79	17,81	17,84	17,87	17,90	17,93	17,95	17,98
57	18,01	18,04	18,07	18,10	18,13	18,16	18,18	18,21	18,24	18,27
58	18,30	18,33	18,36	18,39	18,41	18,44	18,47	18,50	18,52	18,55
59	18,58	18,61	18,64	18,66	18,69	18,72	18,75	18,78	18,80	18,83
60	18,86	18,89	18,82	18,95	18,98	18,01	19,03	19,06	19,09	19,12
61	19,15	19,18	19,21	19,23	19,26	19,29	19,32	19,35	19,37	19,40
62	19,43	19,46	19,49	19,51	19,54	19,57	19,60	19,63	19,65	19,68
63	19,71	19,74	19,77	19,79	19,82	19,85	19,88	19,91	19,93	19,96
64	19,99	20,02	20,04	20,07	20,10	20,13	20,15	20,18	20,21	20,23
65	20,26	20,29	20,32	20,34	20,37	20,40	20,43	20,46	20,48	20,51
66	20,54	20,57	20,59	20,62	20,65	20,68	20,70	20,73	20,76	20,78
67	20,81	20,84	20,87	20,89	20,92	20,95	20,98	21,01	21,03	21,06
68	21,09	21,12	21,14	21,17	21,20	21,23	21,25	21,28	21,31	21,33
69	21,36	21,39	21,42	21,44	21,47	21,50	21,53	21,56	21,58	21,61
70	21,64	21,67	21,69	21,72	21,75	21,78	21,80	21,84	21,86	21,88
71	21,92	21,94	21,97	21,99	22,02	22,05	22,08	22,11	22,13	22,16
72	22,19	22,22	22,24	22,27	22,30	22,33	22,35	22,38	22,41	22,43
73	22,46	22,49	22,51	22,54	22,57	22,60	22,62	22,65	22,68	22,70
74	22,73	22,76	22,78	22,81	22,84	22,87	22,89	22,92	22,95	22,97
75	23,00	23,03	23,05	23,08	23,11	23,14	23,16	23,18	23,22	23,24
76	23,27	23,30	23,32	23,35	23,38	23,41	23,43	23,46	23,49	23,51
77	23,54	23,57	23,60	23,62	23,65	23,68	23,71	23,74	23,76	23,79
78	23,82	23,85	23,87	23,90	23,93	23,96	23,98	24,01	24,04	24,06
79	24,09	24,12	24,14	24,17	24,20	24,23	24,25	24,28	24,31	24,33
80	24,36	24,39	24,41	24,44	24,47	24,50	24,52	24,55	24,58	24,60
81	24,63	24,66	24,68	24,71	24,74	24,77	24,79	24,82	24,85	24,87
82	24,90	24,93	24,95	24,98	25,01	25,04	25,06	25,09	25,13	25,14
83	25,17	25,20	25,22	25,25	25,28	25,31	25,33	25,36	25,39	25,41
84	25,44	25,47	25,49	25,52	25,54	25,57	25,60	25,62	25,65	25,67
85	25,70	25,73	25,75	25,78	25,81	25,84	25,86	25,89	25,92	25,94
86	25,97	26,00	26,02	26,05	26,07	26,10	26,13	26,15	26,18	26,20
87	26,23	26,26	26,28	26,31	26,33	26,36	26,38	26,41	26,43	26,46
88	26,48	26,51	26,53	26,56	26,58	26,61	26,64	26,66	26,69	26,72
89	26,74	26,77	26,79	26,82	26,84	26,87	26,89	26,92	26,94	26,97
90	26,99	27,02	27,04	27,07	27,09	27,12	27,15	27,17	27,20	27,22
91	27,25	27,28	27,30	27,33	27,35	27,38	27,41	27,43	27,46	27,48
92	27,51	27,54	27,56	27,59	27,61	27,64	27,67	27,69	27,72	27,74
93	27,77	27,80	27,82	27,85	27,87	27,90	27,93	27,95	27,98	28,00
94	28,03	28,06	28,08	28,11	28,13	28,16	28,18	28,21	28,23	28,26
95	28,28	28,31	28,33	28,36	28,38	28,41	28,44	28,46	28,49	28,51
96	28,54	28,57	28,59	28,62	28,64	28,67	28,69	28,72	28,74	28,77
97	28,79	28,82	28,84	28,87	28,89	28,92	28,94	28,97	28,99	29,02
98	29,04	29,06	29,09	29,11	29,14	29,16	29,18	29,21	29,23	29,26
99	29,28	29,31	29,33	29,36	29,38	29,41	29,43	29,46	29,48	29,51
100	29,53	29,55	29,58	29,60	29,63	29,65	29,67	29,70	29,72	29,75
101	29,77	29,80	29,82	29,85	29,87	29,90	29,92	29,95	29,97	30,00
102	30,02	30,04	30,07	30,09	30,12	30,14	30,16	30,19	30,21	30,24

Приложение 7. Поправки к показаниям прецизионного рефрактометра при отступлении от температуры 20 °С

Температура, °С	Деление шкалы рефрактометра										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
<i>От найденных показаний прибора отнять</i>											
15	0,8	0,85	0,9	1,0	1,1	1,15	1,2	1,3	1,3	1,4	1,45
16	0,6	0,7	0,75	0,8	0,85	0,9	0,95	1,0	1,05	1,1	1,15
17	0,5	0,5	0,55	0,6	0,65	0,7	0,75	0,8	0,8	0,85	0,85
18	0,35	0,35	0,4	0,4	0,45	0,5	0,5	0,50	0,55	0,55	0,6
19	0,15	0,2	0,2	0,2	0,20	0,25	0,25	0,25	0,3	0,3	0,3
<i>К найденным показаниям прибора прибавить</i>											
20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
21	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,25	0,25	0,3	0,3	0,3	0,3
22	0,35	0,4	0,4	0,45	0,5	0,5	0,52	0,55	0,6	0,6	0,6
23	0,55	0,6	0,6	0,7	0,8	0,8	0,85	0,85	0,85	0,95	0,95
24	0,75	0,8	0,85	0,9	0,95	1,0	1,05	1,1	1,15	1,2	1,25
25	0,9	1,0	1,1	1,15	1,2	1,3	1,35	1,4	1,45	1,5	1,6

Приложение 8. Международная шкала показателей преломления растворов сахарозы при 20 °С

Содержание сахара, %	n_{20}^D	Содержание сахара, %	n_{20}^D	Содержание сахара, %	n_{20}^D	Содержание сахара, %	n_{20}^D
0	1,33299	22	719	44	76	66	55
1	443	23	888	45	96	67	79
2	588	24	1,37059	46	1,4117	68	1,4603
3	733	25	1,3723	47	37	69	27
4	880	26	40	48	1,4158	70	51
5	1,34027	27	1,3758	49	79	71	76
6	176	28	75	50	1,4200	72	1,4700
7	326	29	93	51	21	73	1,4725
8	477	30	1,3811	52	42	74	49
9	1,34629	31	29	53	64	75	74
10	783	32	47	54	85	76	99
11	937	33	65	55	1,4307	77	1,4825
12	1,35093	34	83	56	29	78	50
13	250	35	1,3902	57	51	79	76
14	408	36	1,3920	58	73	80	1,4901
15	567	37	39	59	96	81	27
16	728	38	58	60	1,4418	82	54
17	890	39	78	61	41	83	80
18	1,36053	40	97	62	64	84	1,5007
19	218	41	1,4016	63	86	85	33
20	384	42	36	64	1,4509		
21	551	43	56	65	32		

Приложение 9. Определение количества сахара в жоме при 10%-ном разжижении свинцовым уксусом

Показание поляриметра, °S	Процент сахарозы в кювете длиной, мм		Показание поляриметра, °S	Процент сахарозы в кювете длиной, мм	
	200	400		200	400
0,1	0,03	0,015	2,6	0,74	0,370
0,2	0,06	0,030	2,7	0,77	0,385
0,3	0,09	0,045	2,8	0,80	0,400
0,4	0,11	0,055	2,9	0,83	0,415
0,5	0,14	0,070	3,0	0,86	0,430
0,6	0,17	0,085	3,1	0,89	0,445
0,7	0,20	0,100	3,2	0,92	0,460
0,8	0,23	0,115	3,3	0,95	0,475
0,9	0,26	0,130	3,4	0,97	0,485
1,0	0,29	0,145	3,5	1,00	0,500
1,1	0,32	0,160	3,6	1,03	0,514
1,2	0,35	0,175	3,7	1,06	0,529
1,3	0,37	0,185	3,8	1,09	0,544
1,4	0,40	0,200	3,9	1,12	0,559
1,5	0,43	0,215	4,0	1,14	0,569
1,6	0,46	0,230	4,1	1,17	0,584
1,7	0,49	0,245	4,2	1,20	0,599
1,8	0,52	0,260	4,3	1,23	0,614
1,9	0,55	0,275	4,4	1,25	0,624
2,0	0,57	0,285	4,5	1,28	0,644
2,1	0,60	0,300	4,6	1,31	0,654
2,2	0,63	0,315	4,7	1,34	0,669
2,3	0,66	0,330	4,8	1,37	0,684
2,4	0,68	0,340	4,9	1,40	0,699
2,5	0,71	0,355	5,0	1,42	0,709

Приложение 10. Значения коэффициента K_p для определения содержания сахара (в %) в фильтрационном осадке по методу А. И. Шапиро

M_{po}	K_p	M_{po}	K_p	M_{po}	K_p	M_{po}	K_p
201	10,79	212	1,32	223	0,678	234	0,446
202	6,61	213	1,22	224	0,648	235	0,431
203	4,76	214	1,13	225	0,621	236	0,417
204	3,72	215	1,05	226	0,595	237	0,405
205	3,04	216	0,99	227	0,527	238	0,393
206	3,57	217	0,93	228	0,550	239	0,381
207	2,23	218	0,88	229	0,529	240	0,371
208	1,96	219	0,83	230	0,510	241	0,360
209	1,75	220	0,785	231	0,492	242	0,351
210	1,58	221	0,746	232	0,475	243	0,341
211	1,44	222	0,711	233	0,460	244	0,332

Приложение 11. Содержание СаО в известковом молоке в зависимости от его плотности

Плотность известкового молока, г/см ³	Содержание СаО в 1 л известкового молока, г	Содержание СаО, % к массе извест- кового молока	Плотность известкового молока, г/см ³	Содержание СаО в 1 л известкового молока, г	Содержание СаО, % к массе извест- кового молока
1,1489	202	17,582	1,1849	252	21,264
1,1503	204	17,734	1,1863	254	21,408
1,1517	206	17,886	1,1877	256	21,552
1,1531	208	18,038	1,1891	258	21,696
1,1545	210	18,190	1,1905	260	21,840
1,1559	212	18,340	1,1919	262	21,982
1,1573	214	18,490	1,1933	264	22,124
1,1587	216	18,640	1,1947	266	22,266
1,1601	218	18,790	1,1961	268	22,408
1,1615	220	18,940	1,1975	270	22,550
1,1629	222	19,088	1,1990	272	22,688
1,1643	224	19,236	1,2005	274	22,826
1,1657	226	19,384	1,2020	276	22,964
1,1671	228	19,532	1,2035	278	23,102
1,1685	230	19,680	1,2050	280	23,240
1,1700	232	19,826	1,2065	282	23,376
1,1715	234	19,972	1,2080	284	23,512
1,1730	236	20,118	1,2095	286	23,650
1,1745	238	20,264	1,2110	288	23,788
1,1760	240	20,410	1,2125	290	23,924
1,1775	242	20,552	1,2139	292	24,059
1,1790	244	20,694	1,2153	294	24,194
1,1805	246	20,836	1,2167	296	24,329
1,1820	248	20,978	1,2181	298	24,464
1,1835	250	21,120	1,2195	300	24,599

Приложение 12. Приготовление реактивов для проведения анализов

Реактивы для осветления растворов

Свинцовый уксус. Готовят растиранием в фарфоровой ступке смеси, состоящей из 600 г ацетата свинца [свинцового сахара $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$], 200 г свинцового глета (PbO) и 100 см³ воды. Фарфоровую ступку со смесью помещают на кипящую водяную баню и нагревают при перемешивании до тех пор, пока желтый цвет массы не перейдет в белый или розово-белый. При нагревании смеси образуется основная уксусносвинцовая соль, состав которой приблизительно соответствует формуле $2\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{PbO}$. К полученной смеси при перемешивании добавляют частями (в целях уменьшения гидролиза) 1900 см³ горячей воды и суспензию переводят в бутылку, выдерживают в закрытой бутылке в теплом месте 3—5 дней, а затем фильтруют или декантируют. Фильтрат или декантат хранят в плотно закупоренных бутылках. Свинцовый уксус должен иметь сильнощелочную реакцию на лакмус и слабощелочную или нейтральную на фенолфталеин; его плотность 1,235—1,240 г/см³.

Нейтральный (25%-ный) раствор ацетата свинца. Готовят растворением 250 г ацетата свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде в колбе вместимостью 1 дм³ с последующим фильтрованием раствора.

Сухой осветлитель. Готовят двумя способами:

1) 600 г ацетата свинца нагревают в фарфоровой чашке на водяной бане, пока соль полностью не расплавится, а затем прибавляют при постоянном перемешивании 200 г свинцового глета в виде порошка, не содер-

жащего комков. При добавлении глета масса быстро густеет, и ее продолжают нагревать при перемешивании до тех пор, пока она не превратится в отдельные комочки. После этого массу высушивают на водяной бане или в сушильном шкафу при температуре не выше 100°C до тех пор, пока в середине комочков при раздавливании их уже не будет влажной мажущейся массы. Высушенный осветлитель тщательно измельчают в фарфоровой ступке и просеивают через мелкое сито;

2) в мелкий порошок измельчают отдельно ацетат свинца и свинцовый глет, которые затем тщательно перемешивают и нагревают в течение 3—4 ч на водяной бане до полного обесцвечивания глета, что свидетельствует о конце реакции. Полученный в виде комочков сухой осветлитель белого или слабо-розового цвета измельчают и просеивают. Плотность сухого осветлителя 1,5—1,7 г/см³; 1 см³ обычного свинцового уксуса соответствует 0,35 г сухого осветлителя.

Реактив Герлеса I. 340 г нитрата свинца $[Pb(NO_3)_2]$ растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 дм³.

Реактив Герлеса II. 32 г NaOH растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 дм³. Реактивы хранят отдельно.

Индикаторы

Фенолфталеин (1%-ный раствор). 1 г фенолфталеина растворяют в 100 см³ 90%-ного спирта.

Метиловый оранжевый. 0,1 г индикатора растворяют в 100 см³ воды.

Крезоловый красный. 0,2 г индикатора растворяют в 100 см³ 70%-ного этилового спирта.

Смешанный индикатор. 0,02 г метилового красного и 0,1 г бромкрезолового зеленого растворяют в 100 см³ 96%-ного этилового спирта.

Метиловый красный. 0,1 г индикатора растворяют в 100 см³ 20%-ного этилового спирта.

Бромтимоловый синий. 0,1 г индикатора растворяют в 200 см³ дистиллированной воды или в 200 см³ 20%-ного этилового спирта.

Вода нейтральная к индикаторам. К 100 см³ прокипяченной воды прибавляют 2—3 капли соответствующего индикатора и по каплям добавляют 0,01 н. раствор щелочи до получения слабощелочной реакции, о чем свидетельствует слабо-розовая окраска для фенолфталеина, слаборозовато-красная для крезолового красного и бледно-синяя для бромтимолового синего.

Реактивы для определения редуцирующих веществ

Нейтральный ацетат свинца. 250 г ацетата свинца $[Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O]$ растворяют в 1 дм³ дистиллированной воды.

Реактив Оффнера. Для приготовления 1 дм³ раствора 5 г перекристаллизованного сульфата меди ($CuSO_4$) растворяют в 50—60 см³ дистиллированной воды и в отдельном стакане готовят раствор из 300 г сегнетовой соли, 10 г безводного карбоната натрия и 50 г двузамещенного фосфата натрия в 500 см³ дистиллированной воды, подогретой до 50°C. Для ускорения растворения реактивов содержимое стакана перемешивают стеклянной палочкой. Полученный раствор и раствор сульфата меди переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят объем до метки, перемешивают и фильтруют через двойной бумажный фильтр. Раствор должен быть совершенно прозрачным. Хранят его в темной склянке с притертой пробкой.

Применяемый для приготовления раствора Оффнера сульфат меди не должен содержать более 0,01% соединений железа.

Для выяснения наличия железа в сульфате меди 5 г $CuSO_4$ растворяют в воде, добавляют несколько капель концентрированной азотной кислоты и кипятят. После охлаждения к раствору добавляют избыток аммиака для полного растворения выпадающего $Cu(OH)_2$ с образованием интенсивной синей окраски раствора, который фильтруют и промывают разбавленным раствором аммиака. Железо остается на фильтре в виде $Fe(OH)_3$.

Реактив Мюллера. 35 г $\pm 0,1$ г х. ч. кристаллического сульфата меди ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) растворяют приблизительно в 400 см³ кипящей воды и пере-

вводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³. Параллельно в другом со-
уде примерно в 500 см³ кипящей воды растворяют 173 г сегнетовой соли
(калий-натрий виннокислый) и 68 г карбоната натрия безводного (Na₂CO₃).
После растворения и охлаждения второй раствор приливают в колбу к
первому и доливают до метки. К приготовленному раствору добавляют
3—5 г активного угля (норит, карборафин), смесь взбалтывают и через
2 ч фильтруют. Фильтрат хранят в темной склянке. Применяемый для при-
готовления реактива сульфат меди не должен содержать более 0,01% соеди-
нений железа.

Раствор крахмала (0,5%-ный). 0,5 г растворимого крахмала растворяют
при растирании в фарфоровой ступке с небольшим количеством воды и
полученный раствор вливают при помешивании палочкой в 100 см³ кипя-
щей воды.

1%-ный раствор ДНСК. 1 г 3,5-динитросалициловой кислоты (ДНСК)
взвешивают на аналитических весах и количественно переводят примерно
50 см³ дистиллированной воды в мерную колбу вместимостью 100 см³.
К раствору добавляют 20 см³ 2 н. раствора NaOH и 30 г сегнетовой соли
и доводят объем до метки. Раствор хранят в темном месте, перед анали-
зом его фильтруют.

Смешанный свинцовый осветлитель. Свинцовый уксус и 25%-ный ра-
створ нейтрального уксусного свинца смешивают в соотношении 5:4 по
объему.

Карборафин. 30 г карборафина помещают в химический стакан вмести-
мостью 2 л, заливают дистиллированной водой (примерно на 10 мм выше
слоя карборафина) и кипятят в течение 20 мин для экстрагирования раст-
воримых веществ. После этого суспензию фильтруют через бумажный
фильтр под разрежением, осадок на фильтре несколько раз промывают
кипящей водой порциями по 400 см³, просушивают при температуре 60 °C
и досушивают на открытом воздухе.

Реактивы для определения содержания сахара в воде

5%-ный раствор α-нафтола. 5 г α-нафтола растворяют в 100 см³ 90%-
ного спирта и хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой.

Молибденовая синь. 35 г молибдата аммония [(NH₄)₂Mo₇O₂₄] растворя-
ют в 150 см³ дистиллированной воды в течение 1,5—2 ч, а затем отфиль-
тровывают осадок через фильтр с пористой стеклянной пластинкой.
К 150 см³ фильтрата добавляют при охлаждении 40 см³ концентрированной
серной кислоты, хорошо перемешивают, прибавляют 200 см³ воды и снова
перемешивают. Раствор должен быть прозрачным; хранят его в темной
склянке.

Раствор камфоры. 1 г камфоры растворяют в 53,8 см³ х. ч. серной кис-
лоты плотностью 1,84 г/см³. Раствор может храниться не более 36 ч.

Реактивы для определения солей кальция

Раствор трилона Б (1/28 н.). 6,7 г трилона Б растворяют в дистилли-
рованной воде в мерной колбе вместимостью 1 дм³. Его титр устанавли-
вают по раствору сульфата магния (1 см³ такого раствора соответствует
0,01 г CaO).

Раствор сульфата магния (1/28 н.). 4,4018 г х. ч. сульфата магния
(MgSO₄·7H₂O) растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вме-
стимостью 1 см³.

Аммиачный буферный раствор. 100 см³ 20%-ного раствора хлорида
аммония и 100 см³ 20%-ного аммиака переводят в мерную колбу вмести-
мостью 100 см³ и доводят объем дистиллированной водой до метки.

Раствор сульфида натрия (20%-ный). 30 г сульфида натрия (Na₂S)
растворяют дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 1 дм³.

Раствор индикатора кислотного хрома темно-синего. 0,5 г индикатора
растворяют в 10 см³ аммиачного буферного раствора до полного растворе-
ния частичек; переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят
до метки 96%-ным этиловым спиртом.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Архипович Н. А. Химико-технологический контроль свеклосахарного производства. — Киев: Техника, 1964. — 356 с.

Барковский В. Ф., Горелик С. М., Городенцева Т. Б. Физико-химические методы анализа. — М.: Высшая школа, 1972. — 344 с.

Волошаненко Г. П., Сапронов А. Р. Справочник для работников лабораторий сахарных заводов. — М.: Агропромиздат, 1985. — 223 с.

Добжицкий Я. Химический анализ в сахарном производстве. — М.: Агропромиздат, 1985. — 352 с.

Инструкция по химико-технологическому контролю и учету сахарного производства. — Киев: ВНИИСП, 1983. — 476 с.

Методы исследования материалов в сахарном производстве. Справочное пособие/Т. П. Хвалковский, И. Б. Рабинович, А. И. Шапиро и др. — М.: Пищевая промышленность, 1975. — 250 с.

Пономарев В. Д. Аналитическая химия. — М.: Высшая школа, 1982. — 287 с.

Практикум по физико-химическим методам анализа/Под ред. А. М. Петрухина. — М.: Химия, 1987. — 245 с.

Силин П. М., Силина Н. П. Химический контроль свеклосахарного производства. — М.: Пищевая промышленность, 1977. — 236 с.

Современные методы исследования качества пищевых продуктов/И. А. Снегирева, Ю. Н. Жванко, Т. Т. Родина и др. — М.: Экономика, 1976. — 221 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Азотистые вещества 77

Азот 77

- общий 77, 81
- амидный 78
- аммиачный 78, 83
- α -аминный 78, 84
- белковый 78
- небелковый 82

Анализатор 11, 12, 17

Аппарат Каппуса 118

Арабан 15

Арабиноза 90

Ареометр 51

Белки 14

Бетаин 80

Бумажные ролики 43

Вискозиметр Уббелодде 130

— Гепплера 131

— Штейнера 132

Влажность 41

Влагомер Бонвеча 45

Водородный показатель 121

Высокомолекулярные соединения 96

Вязкость 129

Галактоза 75

α -Галактозидаза 76

Галактуроновая кислота 90

Глюкоза 102

Гранулометрический состав 178

Декстран 96, 99

Денсиметр 51

Дигерат 85, 86

Дигерирование 154, 156, 157

Дилатометр 47, 50

Жом 153, 164

Закон Бугера — Ламберта — Бера 136

Зола 105—107, 111

Известковое молоко 170

Известь 171

Кварцевая компенсация 20

Кислотность 118

Клеровка 175

Клетчатка 102

Коллоиды 96

Колориметрический метод 137

Комплексометрический метод 112

Кондуктометрия 107, 110

Контракция 41

Коэффициент насыщения 196

Красящие вещества 147

Леван 100

Межкристальный раствор 175

Международная сахарная шкала 22

Меланоидины 97

Меласса 15, 180, 196

Методы:

Аллина 66

Бертрана 66

ВНИИСПа 72

Кьельдаля 78

Лейна — Энона 66

Мюллера 67—68

Офнера 69

Толленса 90

ТСС-метод 70

Фишера 46

Метрологическая служба 7

Метрология 6

Мякоть 102, 103, 104

Несахара 14

Нефелометр 150

Оптическое вращение 10, 11

Оптически активные вещества 10

Оптическая дисперсия света 19

Осветление раствора 29

Пектиновые вещества 88

Пектиновая (полигалактуроновая) кислота 89

Пикнометр 47

Пирролидонкарбоновая кислота 87

Плоскость поляризации 12

Плотность 47, 136, 199, 201

Показатель преломления 52, 53
Поляризатор 11, 17
Поляриметрия 10, 18, 36
Поляриметрическая кювета 26
Постоянная Клерже 37
Прибор КСМ 137
Призмы:
 Николя 11
 Корню 16, 17
 Германчука 62

Размельчитель свеклы 73
Раффиноза 15, 75
Реактивы:
 Беренштейна 82
 Герлеса 29, 31
 Карреса 33
 Офнера 65
 Мюллера 65
 Фелинга 65
Реакция Молиша 9
Редуцирующие вещества 63
Рефрактометрия 52
Рефрактометры 53, 58—60

Сапонины 154
Сахаристость свеклы 154
Сахарометр 51
Сахариметр 16, 19, 23
Сахароза 8, 9
Сахар-песок 176
Сбраживаемые сахара 180
Свекла 152, 154
Светофильтры 142
Свинцовый уксус 30
Сироп 172
Соли кальция 112
Сок свекловичный 161
— диффузионный 165
— преддефекованный 166
— дефекованный 166
— I и II сатурации 166

— сульфитированный 166
Скорость осаждения 126
Спиртовая экстракция 155
Спектрофотометрический метод 145
Спектрофотометры 146
Сухие вещества 40
— — видимые 41, 46
— — истинные 41, 42

Турбодиметрия 150

Угол вращения плоскости поляризации 12
Удельное вращение 13
Утфели 174, 175

Ферропримеси 178
Фильтрационный осадок 167
Фильтрационный коэффициент 127
Фильтрационные показатели 127
Фильтрационная способность 127
Фотометрический метод 140
Фотоэлектроколориметрия 141
Фруктоза 8
Фурфурол 90, 95

Хроматографический метод 74

Цветность 135

Чистота 5, 6

Щелочность 117
— активная 121
— натуральная 120
— оптимальная 188
— эффективная 120
— титруемая 5, 117

Электроды 122
Электропроводность 107

От автора	3
Введение	4
ЧАСТЬ I. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ САХАРНОГО ПРОИЗВОДСТВА	8
Глава 1. Методы определения сахарозы	8
§ 1. Качественное определение сахарозы	8
§ 2. Количественное определение сахарозы поляриметрическими методами	9
§ 3. Количественное определение сахарозы колориметрическим методом	38
§ 4. Новейшие методы определения сахарозы	39
Глава 2. Методы определения сухих веществ	40
§ 1. Определение истинных сухих веществ	42
§ 2. Определение видимых сухих веществ	46
Глава 3. Методы определения отдельных групп несахаров	63
§ 1. Определение редуцирующих веществ	63
§ 2. Определение раффинозы	75
§ 3. Определение азотистых веществ	77
§ 4. Определение пектиновых веществ	88
§ 5. Определение содержания высокомолекулярных соединений (коллоидов)	96
§ 6. Определение мякоти и клетчатки в свекле	102
§ 7. Определение минеральных веществ	104
§ 8. Определение солей кальция	112
Глава 4. Методы определения физико-химических свойств продук- тов сахарного производства	117
§ 1. Определение щелочности	117
§ 2. Определение седиментационных и фильтрационных пока- зателей	126
§ 3. Определение вязкости	129
§ 4. Определение цветности	135
§ 5. Определение красящих веществ	147
§ 6. Определение мутности растворов	149
ЧАСТЬ II. АНАЛИЗ СЫРЬЯ, ПРОДУКТОВ И ОТХОДОВ СА- ХАРНОГО ПРОИЗВОДСТВА	152
Глава 1. Анализ сырья, продуктов и отходов свеклоперерабатыва- ющего отделения	152
§ 1. Анализ сахарной свеклы как сырья	152
§ 2. Анализ свекловичного сока	161
§ 3. Анализ продуктов свеклоперерабатывающего отделения	162
	215

Глава 2. Анализ продуктов сокоочистительного отделения	174
§ 1. Анализ соков	174
§ 2. Анализ фильтрационного осадка	175
§ 3. Анализ известкового молока	176
§ 4. Анализ сиропа	178
Глава 3. Анализ продуктов продуктового отделения	174
§ 1. Анализ утфелей и оттеков	174
§ 2. Анализ желтого сахара и клеровки	175
§ 3. Анализ сахара-песка	176
§ 4. Анализ мелассы	178
ЧАСТЬ III. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И КОНТРОЛЯ ПАРАМЕТРОВ ОПТИМАЛЬНОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА ПЕРЕРАБОТКИ СВЕКЛЫ	182
Глава 1. Определение параметров работы диффузионной установки	182
§ 1. Определение потерь сахара на диффузионной установке	183
§ 2. Определение величины отбора диффузионного сока	184
Глава 2. Определение и контроль параметров сокоочистительного отделения	184
§ 1. Определение оптимальной щелочности преддефекованного сока	184
§ 2. Определение количества возвращаемого нефильтрованного сока I сатурации (сгущенной суспензии) на преддефекацию	185
§ 3. Определение оптимального расхода извести на преддефекацию	186
§ 4. Определение оптимального расхода извести на дефекацию и оптимальной щелочности дефекованного сока	187
§ 5. Определение оптимального значения щелочности сока I сатурации	188
§ 6. Контроль расхода извести, добавляемой на преддефекацию, дефекацию и I сатурацию	189
§ 7. Определение оптимальных рН и щелочности сока II сатурации	190
§ 8. Контроль количества извести, добавляемой на II сатурацию	192
§ 9. Определение оптимального значения рН ₂₀ при сульфитации сока	192
§ 10. Определение оптимального значения рН при сульфитации сиропа с клеровкой	193
§ 11. Определение оптимального значения рН ₂₀ сиропа после выпарной установки	194
Глава 3. Определение и контроль параметров оптимального режима истощения мелассы	194
§ 1. Определение чистоты нормальной мелассы	194
§ 2. Определение оптимальной конечной температуры кристаллизации и центрифугирования утфеля последней кристаллизации	196
Приложения	199
Список рекомендуемой литературы	212
Предметный указатель	213

И.Ф. БУГАЕНКО

ТЕХНОХИМИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ САХАРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

